JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

HEINRICH WIELAND

BAND 542

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

1939
(Nachdruck 1953)

VERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

P. 105/39

P. 318/59

Copyright 1939 by Verlag Chemie, GmbH., Berlin. Printed in Germany. Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Druck: Graphische Kunstdruckerei August Raabe, Berlin-Neukölln.
Verlagsnummer 5361

Inhalt des 542. Bandes.

Seite

F. Krollpfeiffer, W. Graulich und A. Rosenberg, Über die Reduktion von Benzotriazoliumsalzen 1

Ludwig Anschütz, Horst Kraft und Kurt Schmidt, Sterisch gehinderte Halogenaddition bei Triarylphosphiten 14

Kurt Brand und Hans Werner Stephan, Über einige Abkömmlinge des Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12). XVI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe . . . 29

W. A. Roth, Die Gleichgewichte in Flußsäurelösungen. Mit 2 Figuren im Text 35

C. Mahr (mitbearbeitet von Hertha Ohle), Thioharnstoff-Komplexsalze des Bleies und Thalliums. 44

K. Fries und E. Brandes, Zur Kenntnis der Chinonmethide . 48

Karl Schaum, Über den Polymorphismus des Benzophenons . 77

K. Ziegler, H. Grimm und R. Willer, Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen. XV. Gelenkte 1,2- und 1,4-Poly-merisation des Butadiens. Mit 7 Figuren im Text 90

Hans Meerwein, Über die Pinakolinumlagerung des 1,2-Dimethylcyclohexandiols-1,2 und 1,2-Dimethyl-cyclopentandiols-1,2 123

Georg Wittig und Konrad Henkel, Über die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von 9,10-Diphenyl-acenaphtylen. Mit 5 Figuren im Text 130

Heinrich Wieland, Otto Probst, Hans Walch, Werner Schwarze und Konrad Rauch, Beiträge zur enzymatischen Umsetzung von Brenztraubensäure und Oxalessigsäure. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. LI. Mit 6 Figuren im Text 145

Wilhelm Bockemüller und Rudolf Janßen, Versuche über die Einwirkung von Brom auf Olefine 166

Wilhelm Bockemüller und Rudolf Geier, Stereoisomere Fuchsone 185

A. Windaus und J. Naggatz, Über das 7-Dehydro-epi-cholesterin. Mit 6 Figuren im Text 204

A. Windaus und O. Kaufmann, Über das Dehydro-cholestenon und seine Hydrierung mit Aluminium-iso-propylat. Mit 1 Figur im Text 218

Hans Fischer und Eberhard Stier, Über γ-Formyl-pyrroporphyrin 224

Arthur Lüttringhaus und Grete v. Sääf, Zur Reaktionsweise metallorganischer Verbindungen. IV. Mitteilung: Umlagerung von Diaryläthern in o-Arylphenole 241

Seite

Werner Schmitt und Heinrich Wieland, Über Chinovasäure. VIII 258

Alfons Schöberl und Hans Braun, Über Synthese und Eigenschaften von Isocystein und Isocystin. Mit 1 Figur im Text 274

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, Ludwig, Horst Kraft und Kurt Schmidt 14.

Bockemüller, Wilhelm, und Rudolf Janßen 166.

Bockemüller, Wilhelm, und Rudolf Geier 185.

Brand, Kurt, und Hans Werner Stephan 29.

Brandes, E., siehe K. Fries.

Braun, Hans, siehe Alfons Schöberl.

Fischer, Hans, und Eberhard Stier 224.

Fries, K., und E. Brandes 48.

Geier, Rudolf, siehe Wilhelm Bockemüller.

Graulich, W., siehe F. Krollpfeiffer.

Grimm, H., siehe K. Ziegler.

Henkel, Konrad, siehe Georg Wittig.

Janßen, Rudolf, siehe Wilhelm Bockemüller.

Kaufmann, O., s. A. Windaus.

Kraft, Horst, siehe Ludwig Anschütz.

Krollpfeiffer, F., W. Graulich und A. Rosenberg 1.

Lüttringhaus, Arthur, und Grete v. Sääf 241.

Mahr, C. 44.

Meerwein, Hans 123.

Naggatz, J., siehe A. Windaus.

Probst, Otto, siehe Heinrich Wieland.

Rauch, Konrad, siehe Heinrich Wieland.

Rosenberg, A., s. F. Krollpfeiffer.

Roth, W. A. 35.

v. Sääf, Grete, s. Arthur Lüttringhaus.

Schaum, Karl 77.

Schmidt, Kurt, siehe Ludwig Anschütz.

Schmitt, Werner, und Heinrich Wieland 258.

Schöberl, Alfons und Hans Braun 274.

Schwarze, Werner, siehe Heinrich Wieland.

Stephan, Hans Werner, siehe Kurt Brandt.

Stier, Eberhard, siehe Hans Fischer.

Walch, Hans, siehe Heinrich Wieland.

Wieland Heinrich, siehe Werner Schmitt.

Wieland, Heinrich, Otto Probst, Hans Walch, Werner Schwarze und Konrad Rauch 145.

Willer, R., siehe K. Ziegler.

Windaus, A., u. J. Naggatz 204.

Windaus, A., und O. Kaufmann 218.

Wittig, Georg, und Konrad Henkel 130.

Ziegler, K., H. Grimm und R. Willer 90.

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

542. Band

Die ersten 10 Abhandlungen dieses Bandes (S. 1—144) sind dem Gedächtnis an Karl von Auwers (geb. 16. IX. 1863, gest. 3. V. 1939) von Schülern und Freunden gewidmet.

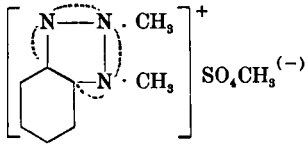
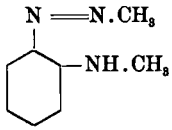
Über die Reduktion von Benzotriazoliumsalzen[1]);

von *F. Krollpfeiffer*, *W. Graulich* und *A. Rosenberg*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen.]

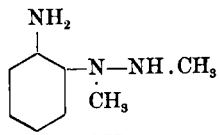
(Eingelaufen am 21. Juli 1939.)

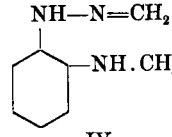
Nach einer früheren Mitteilung[1]) erhält man bei der Reduktion von 1,2-Dimethyl-benzo-1,2,3-triazolium-methylsulfat[2]) (I) mittels alkalischer Hyposulfitlösung o-Methylazomethylanilin (II) neben der etwa gleichen Menge eines damals nicht näher untersuchten, höher siedenden Produktes. Dieses bei 110—111°/1 mm übergehende gelbe Öl besitzt nach Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmung die gleiche Zusammensetzung wie das o-Methylazo-methylanilin. Es kann also auf keinen Fall durch reduktive Spaltung des Heteroringes zwischen den N-Atomen 2 und 3 (zu III) entstanden sein.

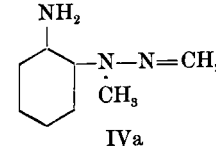
I  II 

[1]) IV. Mitteilung über Triazoliumsalze. III. A. **515**, 113 (1935).

[2]) Bezüglich der Schreibweise der Formeln für Benzotriazoliumsalze vgl. B. **71**, 596 (1938).


III


IV


IVa

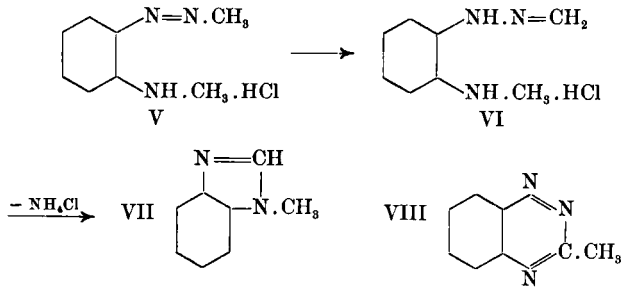
Unter Berücksichtigung des von Emil Fischer[1]) beobachteten Übergangs des Athan-azo-benzols in das isomere Phenylhydrazon des Acetaldehyds wäre für seine Konstitution Symbol IV in Betracht zu ziehen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme erhielten wir bei seiner Acetylierung eine Diacetylverbindung, während das o-Methylazo-methylanilin lediglich eine Monoacetylverbindung liefert. Die Umwandlung des o-Methylazo-methylanilins in das höher siedende Isomere gelang trotz vielfacher Versuche nicht.

Aus der gelben Lösung des o-Methylazo-methylanilins in Äther fällt Chlorwasserstoff zunächst das violette Hydrochlorid, das aber fast augenblicklich in ein farbloses Hydrochlorid übergeht. Dieses sehr hygroskopische Produkt zersetzte sich bei allen Reinigungsversuchen unter Abspaltung von Ammoniumchlorid und Bildung von 1-Methyl-benzimidazol. Die in siedender alkoholischer Lösung in wenigen Minuten ablaufende Umwandlung erinnert an die von H. Franzen[2]) beschriebene Bildung von 2-Phenyl-benzimidazol beim Kochen einer Lösung von Benzyliden-o-amino-phenylhydrazin in verdünnter Salzsäure. Allem Anschein nach geht also, analog der bereits erwähnten, unter dem Einfluß von Säuren stattfindenden Umwandlung des Äthan-azo-benzols in das Phenylhydrazon des Acetaldehyds, das unbeständige violette Hydrochlorid des o-Methylazo-methylanilins (V) fast augenblicklich in das farblose Hydrochlorid VI über.

Die hieraus unter Abspaltung von Ammoniumchlorid erfolgende Bildung des 1-Methyl-benzimidazols als stabiles Endprodukt ist nach der für das Benzyliden-o-amino-phenylhydrazin von Franzen beobachteten analogen Umwandlung ohne weiteres verständlich. Ist die primär erfolgende Um-

[1]) A. **199**, 328 (1879); B. **29**, 793 (1896).
[2]) B. **40**, 909 (1907).

lagerung in ein o-Amino-phenylhydrazon konstituiv unmöglich, wie bei den entsprechenden rein aromatischen Azofarbstoffen, so erfolgt nach Beobachtungen von O. N. Witt[1]) unter dem Einfluß von Säuren Spaltung in Diazokomponente und das entsprechende Phenazin.



Unsere Vermutung, das dem farblosen Hydrochlorid VI entsprechende freie Amin IV sei identisch mit unserem Reduktionsprodukt $C_8H_{11}N_3$ (Siedep. 110—111°/1 mm) aus 1,2-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfat, bestätigte sich aber nicht. Im Gegensatz hierzu spaltete es bereits bei 60—70° Ammoniak ab, war also i. V. nicht unzersetzt destillierbar. Außer 1-Methyl-benzimidazol konnten keine wohl charakterisierten Produkte in nennenswerter Menge aus ihm isoliert werden.

Das aus der Verbindung $C_8H_{11}N_3$ erhaltene Hydrochlorid schied zwar beim Kochen seiner alkoholischen Lösung ebenfalls Ammoniumchlorid, allerdings in wesentlich geringerer Menge, aus. Auch war das bei der weiteren Aufarbeitung isolierte 1-Methyl-benzimidazol durch nicht erstarrende Anteile verunreinigt. Aufkochen der Verbindung $C_8H_{11}N_3$ mit methylalkoholischer Pikrinsäure führte zur Ausscheidung von 1-Methyl-benzimidazol-pikrat. In der Diacetylverbindung ist eine Acetylgruppe sehr leicht verseifbar, das entstehende Monoacetylderivat bildet bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung zurück. Kochen beider

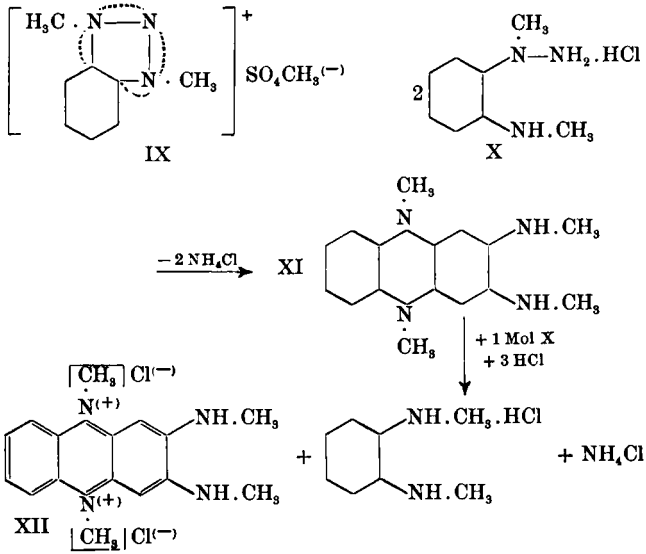
[1]) B. **20**, 571 (1887); Krollpfeiffer u. Walbrecht, B. **67**, 915 (1934).

Acetylverbindungen mit 2 n-Salzsäure führt neben Bildung harziger Produkte zu *1-Methyl-benzimidazol* und in vorläufig nicht durchsichtiger Reaktion zu *3-Methyl-5,6-benzo-1,2,4-triazin* (VIII). Nach allem kann man über die Natur des bei der Reduktion des 1,2-Dimethyl-benzo-triazoliummethylsulfats entstehenden höher siedenden Öles keine sicheren Angaben machen. Der Zusammensetzung $C_8H_{11}N_3$ und der leichten Verseifbarkeit der Diacetyl- zur Monoacetylverbindung würde Formel IVa gerecht.

Die Reduktion des 1,3-Dimethyl-benzo-triazolium-methylsulfats (IX) mit alkalischer Hyposulfitlösung verläuft im Gegensatz zu der des 1,2-Derivates vollkommen einheitlich. Mit einer Ausbeute von 78 Proc. konnte das bisher unbekannte, außerordentlich reaktionsfähige *o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin* (X) erhalten werden. Energischere Reduktion mit Zink und Salzsäure führte unter Abspaltung von Ammoniak zum N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin. Die entsprechende Reduktion des 1,2-Salzes unter Abspaltung von Methylamin zum N-Methyl-o-phenylendiamin gelang glatt in wäßriger Lösung mittels Hyposulfit in Gegenwart von Natriumacetat, unter welchen Bedingungen das 1,3-Salz noch nicht reduziert wird.

Das *o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin* bildet unter Abspaltung von Ammoniak mit Benzaldehyd 1,3-Dimethyl-2-phenyl-dihydrobenzimidazol, mit Essigsäureanhydrid 1,2,3-Trimethyl-2-oxy-dihydrobenzimidazol. Besonders interessant ist aber sein Verhalten beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren. Seine Lösung in 2 n-Salzsäure färbt sich beim Aufkochen dunkelrot und scheidet beim Erkalten grünbronzierende Blättchen aus, die nach Analyse, Zersetzungspunkt und dem Absorptionsspektrum ihrer Lösung identisch sind mit dem von O. Fischer[1]) durch Oxydation von N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin mit Ferrichlorid erhaltenen *N-Tetramethyl-diamino-phenazoniumchlorid* (XII).

[1]) B. 37, 552 (1904). Von der Wiedergabe mit XII elektromerer Grenzformeln ist hier lediglich aus Gründen der Raumersparnis abgesehen.



Rein formal könnte aus 2 Molekülen o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin-hydrochlorid unter Abspaltung von 2 Mol Ammoniumchlorid 2,3-Dimethylamino-9,10-dimethyl-phenazindihydrid (XI) entstehen. Für die Oxydation dieses 9,10-Dihydro-phenazins in salzsaurer Lösung zum Farbstoff müßte dann, da die Farbstoffbildung auch bei Ausschluß des Luftsauerstoffs eintritt, 1 Mol o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin zu N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin und Ammoniak reduziert werden. In der Tat konnte aus den Mutterlaugen des gebildeten Farbstoffs N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin als solches isoliert bzw. mit Ferrichlorid zu weiterem Farbstoff oxydiert werden. Durch die Farbstoffbildung beim Erwärmen der salzsauren Lösung unterscheidet sich das o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin vom N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin, bei dem Farbstoffbildung erst nach Zusatz von Ferrichlorid als Oxydationsmittel eintritt.

Der *Osann-Beulwitz-Stiftung* der Universität Gießen sind wir für die Unterstützung mit Mitteln zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche[1]).

Reduktion des 1,2-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfats.

Alle Versuche, durch Variation der von Krollpfeiffer und Rosenberg[2]) angegebenen Reaktionsbedingungen die Ausbeute an o-Methylazo-methylanilin zu erhöhen, blieben erfolglos. Anwendung konzentrierterer Natronlauge führte durch Zersetzung des 1,2-Dimethyl-benzotriazolium-hydroxyds zur Bildung von 1-Methyl-benzotriazol. Die Reduktion von 20 g Salz — die Verarbeitung größerer Mengen ist mit Rücksicht auf die Ausbeute nicht ratsam — lieferte an 2-mal fraktionierten Produkten neben 3,1 g o-Methylazo-methylanilin 3,4 g gelbes Öl vom Siedep. 110—111°/1 mm.

0,0353 g Subst.: 0,0835 g CO_2, 0,0235 g H_2O. — 0,1009 g Subst.: 24,7 ccm N (19°, 744 mm). — 0,2600, 0,4175 g Subst. in 17,410 g Benzol: Siedepunkt $\Delta = 0{,}245°$, 0,652°.

$C_8H_{11}N_3$	Ber.	C 64,4	H 7,4	N 28,2	Molgew.	149	
	Gef.	„ 64,5	„ 7,5	„ 28,0	„	157,	153.

Fügt man zu 5 g dieses Produktes in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in kleinen Anteilen Essigsäureanhydrid, bis auf erneuten Zusatz keine Erwärmung mehr eintritt, und zersetzt dann vorsichtig durch Zusatz von Wasser, so scheidet der Ansatz nach Abstumpfen der Essigsäure mit Natronlauge 4 g feste *Diacetylverbindung* aus. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmelzp. 135—136°.

0,0415 g Subst.: 0,0942 g CO_2, 0,0240 g H_2O. — 0,1179 g Subst.: 18,4 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$	Ber.	C 61,8	H 6,5	N 18,0
	Gef.	„ 61,9	„ 6,5	„ 18,2.

Treibt man aus einer Lösung von 3,4 g Diacetylverbindung in 50 ccm Alkohol, die nach Versetzen mit 60 ccm 2 n-Natronlauge 15 Minuten unter Rückfluß gekocht ist, den Alkohol mit Wasserdampf ab, so hinterbleiben 2,2 g einer beim Abkühlen erstarrenden *Monoacetylverbindung.*

Aus Äther derbe, farblose Krystalle vom Schmelzp. 92—93°, die bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung regenerieren.

0,0350 g Subst.: 0,0807 g CO_2, 0,0215 g H_2O. — 0,1130 g Subst.: 22,2 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$	Ber.	C 62,8	H 6,9	N 22,0
	Gef.	„ 62,9	„ 6,9	„ 22,1.

---

[1]) Weitere Einzelheiten sind in der Dissertation von Wilhelm Graulich, Gießen 1939, angegeben.

[2]) A. **515**, 130 (1935).

Der mit Natronlauge gewaschene Ätherauszug einer Lösung von 10 g 1,2-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfat in 200 ccm 2 n-Natriumacetatlösung, die man nach Zusatz von 40 g Natriumhyposulfit 5 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt hatte, lieferte bei der Aufarbeitung 3,5 g *N-Methyl-o-phenylendiamin* vom Siedep. 131—133°/13 mm. Zur Identifizierung wurde es durch Diazotierung in 1-Methyl-benzotriazol (Schmelzp. 65°), durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in 1,2-Dimethyl-benzimidazol vom Schmelzpunkt 110—111° übergeführt. Ausbeute 75 Proc. d. Th. Das bei der Reduktion abgespaltene Methylamin wurde nach Versetzen des ausgeätherten Ansatzes mit überschüssiger Natronlauge in 2 n-Salzsäure übergetrieben und durch Überführung in das von 208—209° schmelzende *Pikrat* identifiziert.

Umsetzungen des o-Methylazo-methylanilins.

Zum Nachweis kann es durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat in seine *Monoacetylverbindung* übergeführt werden. Aus Methanol schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 193—194°.

0,0217 g Subst.: 0,0501 g CO_2, 0,0134 g H_2O. — 0,1244 g Subst.: 24,0 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$	Ber.	C 62,8	H 6,9	N 22,0
	Gef.	„ 63,0	„ 6,9	„ 22,2.

Aus einer Lösung von 6,7 g o-Methylazo-methylanilin in 250 ccm absolutem Äther fällte ätherische Chlorwasserstofflösung ein tiefviolettes Hydrochlorid, das in wenigen Augenblicken fast farblos wurde. Die Mutterlaugen hiervon hinterließen nach Verdampfen des Äthers keinen Rückstand. Das sehr hygroskopische Hydrochlorid ließ sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisieren. Die übliche Probe auf Ammoniak wird erst nach längerer Zeit positiv, es enthält also noch kein abgespaltenes Ammoniumchlorid. Die klare Lösung der ausgefallenen Menge Hydrochlorid in 200 ccm Alkohol schied nach 10 Minuten langem Sieden 2,1 g *Ammoniumchlorid* aus, das durch Analyse identifiziert wurde. Im Filtrat hiervon fällte nach Zusatz von ätherischer Chlorwasserstofflösung absoluter Äther ein farbloses Hydrochlorid,

dessen Aufarbeitung 3,1 g beim Anreiben erstarrendes Destillat vom Siedep. 150—152°/12 mm ergab. Schmelzpunkt nach Abpressen auf Ton 59—61°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem bei 61° schmelzenden Vergleichspräparat von *1-Methyl-benzimidazol* zeigte die Identität beider Produkte. Das aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte *Pikrat* schmolz wie das 1-Methyl-benzimidazol-pikrat bei 244—245°. Diese Spaltung des o-Methylazo-methylanilins findet auch beim Kochen seiner violetten Lösung in 2 n-Salzsäure statt.

Beim Eintragen des aus 6,2 g o-Methylazo-methylanilin erhaltenen farblosen Hydrochlorids in 400 ccm Eiswasser hinterblieben 0,25 g unlöslicher Rückstand, der aus Benzol in farblosen Blättchen vom Zersetzungspunkt etwa 275° krystallisierte. Bis auf die Elementaranalyse ($C_{18}H_{16}N_6$ Ber. C 68,3 H 5,1 N 26,6; Gef. C 68,6 H 5,4 N 26,5) wurde dieses Nebenprodukt nicht weiter untersucht. Der über Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug des unter Vermeidung von Erwärmung mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzten Filtrats hiervon hinterließ 4,1 g rotbraunes Öl (N-Gehalt: 27,3 Proc., Ausgangsmaterial: 28,2), das bei 1 mm Hg von 112—125° überging (N-Gehalt: 25,5 Proc.). Bereits beim Erwärmen auf 60—70° i. V. wurde von vorgelegter Salzsäure abgespaltenes Ammoniak aufgenommen. Die Abwesenheit von Methylaminhydrochlorid in der vorgelegten Salzsäure wurde durch negativen Ausfall der Probe nach Tsalapatani[1]) mit Chloranil festgestellt. Aus der ätherischen Lösung des nicht destillierten Öles fällte Chlorwasserstoff ein schmieriges violettes Hydrochlorid, aus dem durch Verreiben mit absolutem Alkohol oft nur 1-Methyl-benzimidazol-hydrochlorid, in anderen Fällen ein gelbliches Hydrochlorid vom Zersetzungsp. 154—156° erhalten werden konnte. Fraktionierte Fällung des letzteren mit methylalkoholischer Pikrinsäure lieferte 1-Methyl-benzimidazol-pikrat und ein orangefarbenes Pikrat vom Zersetzungsp. 135—136°, das mit einem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf o-Methylazo-methylanilin erhaltenen Pikrat identisch war.

Nach 20 Minuten langem Kochen der Acetylverbindung des o-Methylazo-methylanilins mit der 20-fachen Menge 2 n-Salzsäure läßt sich bei Aufarbeitung des nach Essigsäure riechenden Ansatzes 1-Methylbenzimidazol in Form seines Pikrats abscheiden. Die Reduktion einer Lösung von 5 g Acetylverbindung in 100 ccm Alkohol mit 50 g Zinkstaub unter Zusatz der gleichen Menge Eisessig führte zu 2,75 g (73 Proc. d. Th.) 1,2-Dimethyl-benzimidazol [Schmelzp. 110—111°, Phillips[2]) 112°] und Methylamin.

[1]) C. **1908**, I, 299.
[2]) Soc. **1929**, 2820.

Bei vielen Versuchen, o-Methylazo-methylanilin thermisch umzulagern, wurde es entweder überhaupt nicht verändert, oder es zersetzte sich schließlich ohne Bildung wohl charakterisierter Produkte. Nur bei der Einwirkung von Natriumäthylat konnten geringe Mengen eines einheitlichen Produktes isoliert werden. Nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen eines in ein Jenaer Reagenzglas eingeschmolzenen Ansatzes von 4 g o-Methylazo-methylanilin mit 25 ccm 2-proc. Natriumäthylatlösung im siedenden Wasserbad wurde nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf in Äther aufgenommen. Bei der Vakuumdestillation des über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges ging zunächst unveränderter Azokörper über. Die später folgenden, höher siedenden Anteile (150—160°/3 mm) wurden nach dem Erstarren auf Ton abgepreßt und zur Reinigung mit Petroläther verrieben (0,6 g). Aus Wasser oder besser aus Benzol-Petroläther farblose Nadeln, deren Zersetzungspunkt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei etwa 120° liegt. Die Substanz reizt außerordentlich stark zum Nießen.

0,0256 g Subst.: 0,0615 g CO_2, 0,0142 g H_2O. — 0,1076 g Subst.: 26,1 ccm N (13°, 753 mm).

$C_8H_9N_3$	Ber.	C 65,3	H 6,2	N 28,6
	Gef.	„ 65,5	„ 6,2	„ 28,7.

Pikrat. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Zersetzungsp. 135—136°.

Kurzes Aufkochen von 1,4 g mit Essigsäureanhydrid ergab neben 0,14 g einer Substanz vom Zersetzungspunkt etwa 310° 1,35 g rohe Acetylverbindung, die nach Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 120—121° bildete.

0,0348 g Subst.: 0,0811 g CO_2, 0,0181 g H_2O. — 0,0912 g Subst.: 17,7 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O$	Ber.	C 63,5	H 5,9	N 22,2
	Gef.	„ 63,6	„ 5,8	„ 22,3.

Umsetzungen des Reduktionsproduktes $C_8H_{11}N_3$ (Siedep. 110—111°, 1 mm Hg) aus 1,2-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfat.

Das mit ätherischem Chlorwasserstoff aus diesem Öl gefällte Hydrochlorid ist im ersten Augenblick weniger tieffarbig (violett) als das Hydrochlorid des o-Methylazo-methylanilins. Die Lösung des nach kurzer Zeit fast farblosen Hydrochlorids aus 8,25 g Öl in 200 ccm absolutem Alkohol schied nach kurzem Sieden 0,35 g Ammoniumchlorid aus. Die Aufarbeitung des Filtrats lieferte 4,8 g Öl vom Siedep. 96 bis 104°/1 mm, das beim Animpfen mit 1-Methyl-benzimidazol teilweise erstarrte, und aus dem methylalkoholische Pikrinsäure *1-Methyl-benzimidazol-pikrat* vom Schmelzp. 244—245° fällte.

Bei direkter Einwirkung methylalkoholischer Pikrinsäure auf 1 g Öl schieden sich nach heftiger Reaktion beim Erwärmen 2 g Pikrat

aus, das bei etwa 230° schmolz und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt des 1-Methyl-benzimidazol-pikrats 243—244° besaß.

Bei 20 Minuten langem Kochen von 7,5 g Diacetylverbindung (Schmelzp. 135—136°) mit 180 ccm 2 n-Salzsäure färbte sich die Lösung über orange, weinrot, schließlich dunkelbraun. Die mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung hinterließ beim Aufnehmen mit Äther etwa 1 g unlösliches, harziges Produkt. Bei der Vakuumdestillation des über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges sublimierten bereits von 75° ab gelbe Nadeln. Die Hauptmenge dieses Produktes (0,3 g) ging bei 3 mm von 120—135° über und wurde nach Abpressen auf Ton, Verreiben mit Petroläther aus Petroläther umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 95—96°. Aus der folgenden Fraktion (Siedepunkt 135—153°/3 mm) von 1,3 g konnte durch Fällung mit methylalkoholischer Pikrinsäure 1-Methyl-benzimidazol-pikrat isoliert werden. Nach der Elementaranalyse besitzt die bei 95—96° schmelzende Substanz die Zusammensetzung eines *Methyl-benzo-triazins.*

0,0290 g Subst.: 0,0706 g CO_2, 0,0128 g H_2O. — 2,451 mg Subst.: 0,625 ccm N (24,5°, 754 mm).

$C_8H_7N_3$	Ber.	C 66,2	H 4,8	N 29,0
	Gef.	„ 66,4	„ 4,9	„ 29,1.

Ein nach Bischler[1]) durch Reduktion von Acetyl-o-nitro-phenyl-hydrazin hergestelltes 3-Methyl-5,6-benzo-1,2,4-triazin schmolz bei 93—94° und war nach Verhalten und nach dem Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem aus der Diacetylverbindung vom Schmelzp. 135—136° erhaltenen Benzotriazin identisch.

Die Verarbeitung von 2,2 g Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 93—94° in analoger Weise lieferte 0,07 g 3-Methyl-benzo-1,2,4-triazin und 0,4 g 1-Methyl-benzimidazol-pikrat.

Reduktion von 1,3-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfat.

Beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen 1-Methyl-benzotriazol und Dimethylsulfat erstarrt die zunächst

[1]) B. 22, 2801 (1889).

klare Lösung unter beträchtlicher Erwärmung. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol–Äther erhält man das gebildete 1,3-Dimethyl-benzotriazoliumsalz in Form farbloser, hygroskopischer Nädelchen vom Schmelzp. 97—98°.

0,1457 g Subst.: 20,5 ccm N (17°, 747 mm). — 0,1045 g Subst.: 0,0943 g $BaSO_4$.

$C_9H_{13}O_4N_3S$ Ber. N 16,2 S 12,4 Gef. N 16,3 S 12,4.

Aufnahme von Luftfeuchtigkeit drückt den Schmelzpunkt so stark herab, daß das Salz bereits bei Handwärme schmilzt. Das Rohprodukt enthält etwas durch Anlagerung von Dimethylsulfat in 2-Stellung gebildetes 1,2-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfat, wie durch Bildung geringer Mengen von o-Methylazo-methylanilin (aus 30 g Salz 0,9 g Acetylverbindung des o-Methylazo-methylanilins) bei der alkalischen Reduktion mit Hyposulfit nachgewiesen werden konnte.

Reduktion zu N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin. Die beim 1,2-Dimethyl-benzotriazoliummethylsulfat glatt verlaufende Reduktion mit Hyposulfit in Gegenwart von Natriumacetat führt beim 1,3-Salz nicht zum Ziel. Die Lösung von 26 g 1,3-Dimethyl-benzotriazolium-methylsulfat in 150 ccm 2n-Salzsäure färbt sich beim Eintragen von Zinkstaub vorübergehend dunkelrot. Unter gelegentlichem Zusatz von konz. Salzsäure fährt man mit dem Eintragen von Zinkstaub fort, bis die saure Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dem mit überschüssiger Natronlauge versetzten Filtrat vom unverbrauchten Zinkstaub entzieht Äther 11 g eines rotbraunen Öles, das bei 131—139°/14 mm übergeht und beim Abkühlen mit Kältemischung erstarrt. Aus Petroläther farblose Nadeln von *N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin* vom Schmelzp. 27,5—28,5°, die zur weiteren Charakterisierung durch Kondensation mit Benzaldehyd in das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-dihydrobenzimidazol (Schmelzp. 95° bis 96°) und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in das 1,2,3-Trimethyl-2-oxy-dihydro-benzimidazol (Schmelzpunkt 163—164°) übergeführt wurden. Oxydation mit Eisenchlorid führte zu dem von O. Fischer[1]) beschriebenen N-Tetramethyl-diamino-phenazoniumchlorid.

Reduktion zu o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin. Beim Erhitzen einer Lösung von 39 g Salz, 90 ccm konz.

[1]) B. **37**, 552 (1904).

Natronlauge und 120 ccm Wasser setzte heftige Reaktion ein, nach deren Abklingen geringe Mengen o-Methylazomethylanilin (identifiziert durch Überführung in die Acetylverbindung) mit Wasserdampf abgetrieben wurden. Dem hiernach schnell abgekühlten Ansatz entzog Äther 17,5 g über Natriumsulfat getrocknetes Reaktionsprodukt, das bei der Destillation unter 14 mm als gelbliches viskoses Öl von 142 bis 143° überging. Ein Reduktionsversuch mit reinem 1,3-Dimethyl-benzotriazoliumjodid führte zum gleichen Reduktionsprodukt, nur daß in diesem Fall o-Methylazo-methylanilin nicht als Nebenprodukt auftrat.

0,0287 g Subst.: 0,0669 g CO_2, 0,0227 g H_2O. — 0,1228 g Subst.: 30,0 ccm N (20°, 746 mm).

$C_8H_{13}N_3$	Ber.	C 63,6	H 8,6	N 27,8
	Gef.	„ 63,6	„ 8,8	„ 28,0.

Reines o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin löst sich in verdünnten Säuren unter schwacher Rotfärbung. Chlorwasserstoff fällt aus der benzolischen Lösung ein farbloses, hygroskopisches Hydrochlorid, dessen Lösung in 2n-Salzsäure beim Aufkochen tief dunkelrot wird und grünbronzierende Blättchen von *N-Tetramethyl-diamino-phenazoniumchlorid* ausscheidet. Das abgespaltene Ammoniumchlorid wurde in den Mutterlaugen des ausgeschiedenen Farbstoffs in der üblichen Weise nachgewiesen.

Fügt man zum o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin tropfenweise Essigsäureanhydrid bis zum Ausbleiben weiterer Erwärmung, so scheidet der erkaltete Ansatz das gebildete *1,2,3-Trimethyl-2-oxy-dihydro-benzimidazol* krystallin aus. Zusatz von wenig Wasser vervollständigt die Ausscheidung. Im Filtrat hiervon erfolgt der Nachweis des abgespaltenen Ammoniumchlorids in der üblichen Weise. Bei der Einwirkung der äquimolekularen Menge Benzaldehyd auf das in der 25-fachen Menge Eisessig gelöste Hydrazin hellt sich die zunächst rote Lösung beim Kochen auf. Durch vorsichtigen Wasserzusatz erhält man verfilzte Nädelchen des 1,3-Dimethyl-2-phenyl-dihydrobenzimidazols. Nachweis des abgespaltenen Ammoniumchlorids in den Mutterlaugen wie üblich.

Die Reduktion von 15 g in 150 ccm 2n-Salzsäure gelöstem o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin mit Zinkstaub unter späterem

Zusatz von konz. Salzsäure lieferte 9 g beim Abkühlen mit Kältemischung erstarrendes Öl vom Siedep. 131—134°/14 mm. Aus Petroläther farblose Nadeln des N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamins vom Schmelzp. 27,5—28,5°.

N-Tetramethyl-diamino-phenazoniumchlorid (XII) aus o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin.

Eine Lösung von 6 g Hydrazin in 200 ccm 2n-Salzsäure wird nach kurzem Aufkochen intensiv dunkelrot. Beim Abkühlen scheidet sie 1,2 g grünbronzierende Blättchen des N-Tetramethyl-diamino-phenazoniumchlorids aus, die nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol (1:1) je nach Geschwindigkeit des Erhitzens bei 190—195° schmelzen. In den Mutterlaugen läßt sich das abgespaltene Ammoniumchlorid in der üblichen Weise nachweisen.

0,1132 g Subst.: 14,7 ccm N (18°, 749 mm). — 0,1477 g Subst.: 0,1119 g AgCl.

$C_{16}H_{20}N_4Cl_2 + 2H_2O$ Ber. N 14,9 Cl 18,9 Gef. N 15,0 Cl 18,7.

Ein nach O. Fischer[1]) durch Oxydation des N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamins mit Ferrichlorid gewonnenes Vergleichspräparat war nach Analyse, Zersetzungspunkt und Absorptionsspektrum seiner Lösung mit dem aus dem o-Methylamino-α-methyl-phenylhydrazin gewonnenen Farbstoff identisch.

Zur Isolierung des bei der Farbstoffbildung aus X entstandenen N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamins wurde bei einem Ansatz von 6 g Hydrazin nach Abtrennung des ausgeschiedenen Farbstoffs der noch in Lösung befindliche Anteil als schwer lösliches Perchlorat ausgefällt (0,16 g). Dem mit überschüssiger Natronlauge versetzten Filtrat hiervon konnte durch Äther 3,4 g Öl entzogen werden, wovon 2,7 g bei 14 mm zwischen 131—140° übergingen. Das in Kältemischung erstarrende Produkt war mit N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin identisch.

Bei einem anderen Ansatz von 4,5 g Hydrazin X lieferte das Filtrat vom ausgeschiedenen Farbstoff (0,9 g) durch Aufkochen mit Ferrichlorid noch 2,2 g N-Tetramethyl-diamino-phenazoniumchlorid.

[1]) B. **37**, 552 (1904).

Sterisch gehinderte Halogenaddition bei Triarylphosphiten;

von *Ludwig Anschütz*, *Horst Kraft* und *Kurt Schmidt*[1]).

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.]

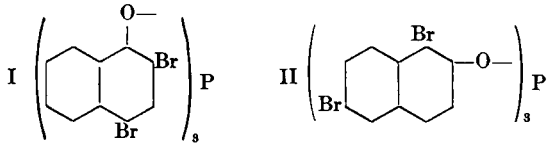
(Eingelaufen am 2. August 1939.)

Anlagerungsvorgänge, bei denen ein ungesättigtes Einzelatom einer Verbindung in eine höhere Wertigkeitsstufe übergeht, sind bisher im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit noch wenig untersucht worden. Die erste Beobachtung, die an diese Frage rührt, stammt von A. Michaelis[2]), der feststellte, daß sich Brom viel leichter an Phenyl-phosphordichlorid addiert als an Phosphortrichlorid. Später konnten R. Anschütz und W. O. Emery[3]) zeigen, daß sich Brom auch mit Phenoxyl-phosphor-dichlorid leichter verbindet als mit Phosphortrichlorid, während bei der Addition von Schwefel die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Das erste systematische Studium solcher Vorgänge verdankt man Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann[4]), die sich mit der Additionsfähigkeit aromatischer Ester und Esterhalogenide der Phosphorigsäure gegenüber Schwefel, Selen und Tellur beschäftigt haben. Im Rahmen dieser Arbeit wird auch die Frage aufgeworfen, ob die bei diesen Anlagerungen beobachteten Reaktionshemmungen auf sterische Hinderung zurückgehen. Von Interesse ist schließlich in diesem Zusammenhang die Feststellung von W. C. Davies, P. L. Pearse und W. J. Jones[5]), daß Tri-n-alkyl-phosphine an der Luft langsamer in Phosphinoxyde übergehen als die

[1]) Vgl. die Dissertation von Kurt Schmidt, Brünn 1937.
[2]) A. **181**, 298 (1876). [3]) A. **253**, 113f. (1889).
[4]) B. **49**, 63 (1916).
[5]) Soc. **1929**, 1262; C. **1929**, II, 855.

Isoformen, während Phosphine, die aromatische Gruppen enthalten, unangegriffen bleiben.

Auf zwei Additionshemmungen der besprochenen Art sind nun kürzlich die beiden Erstgenannten von uns bei Verfolgung anderer Ziele unerwarteterweise gestoßen; es erwies sich nämlich als unmöglich, Chlor an das Tri-(2,4-dibrom-1-naphtyl)-phosphit (I) und an das Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphit (II) anzulagern.



Da diese Beobachtungen zu einigen interessanten Fragestellungen führten, haben der Erst- und der Letztgenannte von uns es unternommen, an geeignet gebauten Triarylphosphiten den Zusammenhang zwischen Konstitution und Additionsfähigkeit gegenüber Chlor und Brom etwas genauer zu untersuchen.

Unsere Bemühungen richteten sich zunächst darauf, festzustellen, ob die Reaktionsträgheit der untersuchten Triarylphosphite auf die zum Sauerstoff o-ständigen Bromatome zurückzuführen ist. Da der Einfluß der nicht o-ständigen Bromatome wohl unbedenklich vernachlässigt werden kann, haben wir diese Frage am Tri-(1-naphtyl)-phosphit und am Tri-(2-naphtyl)-phosphit geprüft. Beide Ester lagern ohne Schwierigkeit Chlor und Brom an.

Damit ist an Reaktionshemmungen von ungewöhnlicher Stärke nachgewiesen, daß der o-Effekt entgegen den Erfahrungen von Victor Meyer[1]) *unter Umständen über kernständige Atome hinaus wirksam sein kann.*

Interesse besitzen diese Versuchsergebnisse auch deshalb, weil sich gezeigt hat, daß die Additionslust des Tri-(1-naphtyl)-phosphites nicht merklich geringer ist als diejenige des Tri-(2-naphtyl)-phosphites, obschon bei ersterer Verbindung je eine o-Stellung zu den drei Sauerstoffatomen

[1]) B. 28, 1258 (1895).

durch einen angegliederten Ring besetzt ist. Überraschenderweise tritt ein halbseitiger o-Effekt auch dann nicht in Erscheinung, wenn die drei Naphtalinringe unter Eliminierung des Sauerstoffs an das Phosphoratom herangerückt werden; das Tri-(1-naphtyl)-phosphin lagert nämlich glatt sowohl Chlor wie Brom an.

Nach diesen Feststellungen haben wir uns die Frage vorgelegt, ob die Besetzung sämtlicher o-Stellungen zu Sauerstoff in Triarylphosphiten durch Angliederung von Ringen die Additionsfähigkeit des dreiwertigen Phosphoratoms beeinflussen werde. Dies trifft nun wirklich zu, denn das Tri-(9-anthranyl)-phosphit lagert weder Chlor noch Brom an[1]).

Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Reaktionshemmungen, von denen diese Arbeit ihren Ausgang nahm, weniger mit dem elektronegativen Charakter der o-ständigen Bromatome als mit der Raumerfüllung der aromatischen Reste zu tun haben.

Schließlich schien uns die Feststellung erwünscht, ob die Reaktionsträgheit, die einen Teil der untersuchten Triarylphosphite auszeichnet, vielleicht dadurch bedingt ist, daß die Verbindungen, deren Darstellung auf additionellem Wege mißlang, aus räumlichen Gründen überhaupt nicht existenzfähig sind. Es hat sich gezeigt, daß dies nicht der Fall ist; es entsteht nämlich das Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphit-dichlorid aus dem entsprechenden Naphtol und Phosphorpentachlorid und kann in Form seines Hydrolysenproduktes, des Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphats, nachgewiesen werden. Auch bildet sich aus Anthron[2]) und Phosphorpentachlorid nach den Angaben von E. de B. Barnett, J. W. Cook und M. A. Matthews[3]), die wir bestätigen können, das Tri-(9-anthranyl)-phosphit-dichlorid, das sich ebenfalls in Form des zugehörigen Phosphorsäure-esters fassen läßt.

---

[1]) Es erfolgt jedoch in bescheidenem Ausmaße Kernsubstitution.

[2]) An Stelle des Anthrons haben wir mit gleichem Erfolge auch Anthranol verwendet.

[3]) Soc. **123**, 2006 (1923); C. **1923**, III, 1613.

Natürlich bieten sich noch manche anderen Wege dar, die einen tieferen Einblick in das Wesen der beobachteten Additionshemmungen vermitteln könnten. Einige von ihnen haben wir beschritten, sind aber durch präparative Schwierigkeiten am Weiterkommen verhindert worden. Andererseits wurden aber auch gerade hierbei einige interessante Feststellungen gemacht, so diejenige, daß es — offenbar aus sterischen Gründen — nicht gelingt, aus 9-Anthranylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid das Tri-(9-anthranyl)-phosphin darzustellen.

An sonstigen, nebenher erhobenen Befunden erwähnen wir noch, daß die bekannte Neigung der Phosphine zur Bildung von Molekülverbindungen auch beim Tri-(1-naphtyl)-phosphin deutlich hervortritt, das sich leicht mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff vereinigt. Merkwürdigerweise verbindet sich aber auch das Tri-(1-naphthyl)-phosphin-dichlorid mit den genannten Halogenmethanen. Hervorgehoben sei schließlich, daß die von uns untersuchten phosphorhaltigen Verbindungen beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht teils sehr charakterische Fluorescenzerscheinungen zeigen, was man sich z. B. als Kriterium für Eintritt oder Ausbleiben einer Reaktion zunutze machen kann.

Schlußbetrachtung.

Wie schon Alfred Werner[1]) festgestellt hat, handelt es sich bei den wichtigsten Fällen von sterischer Hinderung um die Störung einer Anlagerung an ein doppelt gebundenes Atompaar, die sich als 1. Phase einer verwickelteren chemischen Reaktion vollzieht. Es scheint daher erwünscht, bei der weiteren Sammlung von Material zum Problem der sterischen Hinderung mehr als bisher *reine* Additionsreaktionen zu untersuchen. Dabei dürfte es sich lohnen, der Anlagerung an Einzelatome, die vor der Addition an Lückenbindungen die größere Einfachheit voraus hat, erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Der *Justus-Liebig-Gesellchaft* sind wir für die Verleihung eines Stipendiums an den einen von uns (H. K.), der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, insbesondere Herrn Direktor Dr., Dr. h. c. Georg Kränzlein, für die freundliche Überlassung von Material zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

[1]) Lehrbuch der Stereochemie (1904), S. 395ff., insbes. S. 401.

TECHNIKA

Beschreibung der Versuche[1]).

1. Tri-(2,4-dibrom-1-naphtyl)-phosphit.

20 g 2,4-Dibrom-1-naphtol[2]) und 3 g Phosphortrichlorid läßt man etwa 18 Stunden bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken. Das Reaktionsprodukt, welches eine glasige Masse von bernsteinartigem Aussehen darstellt, wird mit 100 ccm trocknem Xylol versetzt, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt und noch warm filtriert. Beim Stehen über Nacht scheidet sich der gewünschte Ester aus der xylolischen Lösung in Form farbloser Krystallblättchen ab. Er wird von dem anhaftenden Lösungsmittel durch Waschen mit absolutem Äther befreit. Die Ausbeute beträgt etwa 15 Proc. der berechneten Menge. Durch Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge kann man noch etwa 5 Proc. Ester gewinnen. Die neue Verbindung schmilzt bei etwa 289° unter Dunkelfärbung.

4,591 mg Subst.[3]): 6,425 mg CO_2, 0,810 mg H_2O. — 11,378 mg Subst.: 25,610 mg $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$[4]).

$C_{30}H_{15}O_3Br_6P$ (933,63)	Ber.	C 38,6	H 1,6	P 3,3
	Gef.	„ 38,2	„ 2,0	„ 3,3.

Behandlung mit Chlor und mit Brom[5]). Das Tri-(2,4-dibrom-1-naphtyl)-phosphit wurde in Form einer Aufschwemmung in Tetrachlormethan, in dem es sich in geringer Menge löst, zunächst in der Eiskälte, später auch bei Zimmertemperatur sowohl mit Chlor wie auch mit Brom behandelt (Dauer des Versuchs bis zu 48 Stunden). Stets erhielt man den angewandten Ester der Phosphorigsäure unverändert zurück.

---

[1]) Versuche 1 und 2 zuerst ausgeführt von H. Kraft, nachgearbeitet und ergänzt von K. Schmidt. Übrige Versuche durchgeführt von K. Schmidt.

[2]) Darstellung nach G. Dahmer, A. **333**, 367 (1904).

[3]) Analysen des Laboratoriums Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

[4]) Über die Berechnung derartiger Analysen vgl. A. **525**, 307, Fußnote 2 (1936).

[5]) Den Anlagerungsversuch mit Brom führte K. Schmidt aus.

2. Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphit.

20 g 1,6-Dibrom-2-naphtol[1]) und 3 g Phosphortrichlorid läßt man etwa 18 Stunden bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken. Das Reaktionsprodukt, welches eine bernsteinähnliche Masse darstellt, wird mehrfach mit Tetrachlormethan ausgekocht, wobei es schließlich ganz in Lösung geht. Nun verdampft man etwa die Hälfte des Tetrachlormethans und versetzt darauf die eingeengte Lösung mit dem gleichen Volumen absoluten Athers. Nach 24-stündigem Stehen scheidet sich an der Kolbenwandung eine ziemlich festhaftende Krystallschicht ab. Diese wird von der Mutterlauge getrennt, aus wenig trocknem Nitrobenzol umkrystallisiert und von anhaftendem Lösungsmittel durch Waschen mit Ather befreit. Ausbeute: 15—20 Proc. der berechneten Menge.

Die neue Verbindung bildet farblose Krystallblättchen, die bei etwa 245° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0,1607 g Subst.: 0,2260 g CO_2, 0,0258 g H_2O. — 0,1761 g Subst.: 0,0220 g $Mg_2P_2O_7$. — 15,360 mg Subst.: 36,330 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$[2]).

$C_{30}H_{15}O_3Br_6P$ (933,63) Ber. C 38,6 H 1,6 P 3,3
Gef. „ 38,4 „ 1,8 „ 3,5, 3,4.

Verseifung des Esters (K. Schmidt). Um völlig sicher zu sein, das gewünschte Triarylphosphit unter Händen zu haben und nicht etwa den isomeren Aryl-phosphinsäure-diarylester, der daraus unter den angewandten Bedingungen möglicherweise durch Umlagerung hätte entstehen können[3]), wurde der Ester mit heißem Alkali verseift, dann das 1,6-Dibrom-2-naphtol mit Salzsäure ausgefällt, bei 98° i. V. getrocknet (3 Stunden) und gewogen.

0,8214 g Subst.: 0,7853 g Dibromnaphtol (98,6 Proc. d. Th.),
0,7191 g Subst.: 0,6895 g Dibromnaphtol (98,8 Proc. d. Th.).

Behandlung mit Chlor und Brom (K. Schmidt). Das Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphit wurde in gleicher Weise und ebenso

[1]) Darstellung nach H. E. Armstrong u. H. C. Rossiter, P. Ch. S. **1889**, 71; B. **24**, Ref. 705 (1891).

[2]) Makro-Analysen von K. Schmidt, Mikro-P-Bestimmung vom Laboratorium Dr.-Ing. A. Schoeller.

[3]) Die analoge Umwandlung in der aliphatischen Reihe

$$P(OR)_3 \longrightarrow O:P(R)(OR)_2,$$

allerdings bei Gegenwart von Alkylhalogenid, hat A. Arbusow, ЖК **38**, 687 (1906); C. **1906**, II, 1639, beobachtet.

ergebnislos mit Chlor und Brom behandelt wie das Tri-(2,4-dibrom-1-naphtyl)-phosphit (vgl. unter 1.).

3. Umsetzung von 1,6-Dibrom-2-naphtol mit Phosphorpentachlorid.

In Anlehnung an die von W. Autenrieth und A. Geyer[1]) gegebene Vorschrift für die Darstellung von Tri-(2-naphtyl)-phosphit-dichlorid wurden 20 g 1,6-Dibrom-2-naphtol und 4 g Phosphorpentachlorid unter Feuchtigkeitsausschluß innig vermischt und dann im trocknen CO_2-Strom erhitzt. Bei 130° trat unter Schäumen eine heftige Reaktion ein, die durch 6-stündiges Erhitzen auf 140—150° zu Ende geführt wurde. Das erhaltene Reaktionsprodukt stellte eine gelbbraune Schmiere dar, die unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit HCl abspaltete. Der Nachweis, daß sich das gewünschte Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphit-dichlorid gebildet hatte, wurde durch seine Umwandlung in den entsprechenden Phosphorsäure-ester geführt, die durch mehrstündiges Kochen mit Wasser erreicht werden konnte. Hierbei hinterblieb eine hellbraune, amorphe Masse, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war, jedoch durch mehrmalige Extraktion mit Äther gereinigt werden konnte. Das so erhaltene Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphat schmolz unter Zersetzung bei 200—201°.

0,1119 g Subst.: 0,1571 g CO_2, 0,0166 g H_2O. — 0,1338 g Subst. (Carius): 0,1598 g AgBr. — 19,730 mg Subst.: 50,421 mg $(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3$.

$C_{30}H_{15}O_4Br_6P$ (949,63)	Ber.	C 37,9	H 1,6	Br 50,5	P 3,3
	Gef.	„ 38,3	„ 1,7	„ 50,8	„ 3,7.

4. Tri-(1-naphtyl)-phosphit.

Die Darstellung erfolgte analog der von R. Anschütz und W. O. Emery[2]) gegebenen Vorschrift für die Umsetzung von Phenol und Phosphortrichlorid. 22 g 1-Naphtol wurden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß mit 7 g Phosphortrichlorid im Wasserbade (erst bei 75°, später bei 100°) so lange erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hatte und eine hellgelbe, flüssige Masse entstanden war (Versuchsdauer etwa 12 Stunden). Die beim Erkalten glasig erstarrte

[1]) B. **41**, 157/58 (1908). [2]) A. **239**, 308 (1887).

Masse wurde bei wiederholtem Behandeln mit natriumtrockenem Xylol feinkrystallinisch und bildete nach dem Waschen mit absolutem Äther Schuppen von Schmelzp. 91°. Ausbeute 45—50 Proc. d. Th.

Die neue Verbindung ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Äther, dagegen in den anderen üblichen Lösungsmitteln wenigstens in der Kälte schwer löslich.

0,1158 g Subst.: 0,3318 g CO_2, 0,0463 g H_2O. — 8,746 mg Subst.: 39,451 mg $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$.

$C_{30}H_{21}O_3P$ (460,18) Ber. C 78,2 H 4,6 P 6,7
Gef. „ 78,1 „ 4,5 „ 6,6.

5. *Tri-(1-naphtyl)-phosphit-dichlorid.*

2 g Tri-(1-naphtyl)-phosphit wurden in Äther gelöst und auf die Oberfläche dieser Lösung 2 Stunden lang trocknes Chlor geleitet[1]). Aus der sodann hellgrün gefärbten Lösung wurden noch darin enthaltenes Chlor und der Äther verjagt. Es hinterblieb eine hellgrüne, ölige, sehr hygroskopische Flüssigkeit, die sich auch i. Hochv. nicht unzersetzt destillieren ließ. Sie konnte jedoch durch wiederholtes Behandeln mit Benzol und absolutem Äther gereinigt werden.

0,2240 g Subst. (hydrolysiert und nach Volhard titriert): 8,32 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{30}H_{21}O_3Cl_2P$ (531,1) Ber. Cl 13,4 Gef. Cl 13,2.

Eine weitere Charakterisierung geschah durch hydrolytische Umwandlung der Verbindung in den zugehörigen Phosphorsäure-ester, der in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[2]) bei 145° schmolz.

6. *Tri-(1-naphtyl)-phosphit-dibromid.*

2 g Tri-(1-naphtyl)-phosphit wurden in der etwa 10-fachen Menge absoluten Äthers gelöst und dann unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit trocknes Brom zutropfen gelassen. Hierbei schied sich am Boden des Kolbens ein braunrotes Öl ab. Man hörte mit dem Bromzusatz auf, als die überstehende Schicht sich schwach rotgelb gefärbt hatte. Nun wurden die beiden Schichten voneinander getrennt und die untere wiederholt mit absolutem Äther gewaschen. Man erhielt so ein rubinrotes, sehr hygroskopisches Öl, das von den letzten Anteilen Äther i. V. befreit wurde.

Ansatz von 400 ccm, enthaltend 1,2932 g Subst. + 50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ + H_2O. Titration nach Volhard. 100, 100 ccm verbr. 10,53, 10,65 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{30}H_{21}O_3Br_2P$ (620,02) Ber. Br 25,8 Gef. Br. 26,0, 26,3.

---

[1]) Vgl. R. Anschütz u. W. O. Emery, A. **239**, 312 (1887).

[2]) Schmelzpunkt nach L. Schaeffer, A. **152**, 289 (1869), bei 145°, nach R. Heim, B. **16**, 1769/70 (1883), bei 144,5—145°.

Das erhaltene Dibromid lieferte ebenso wie das unter 5. beschriebene Dichlorid bei der Hydrolyse das bei 145° schmelzende Tri-(1-naphtyl-)phosphat.

7. Tri-(2-naphtyl)-phosphit.

Dieser Ester wurde aus 40 g 2-Naphtol und 13 g Phosphortrichlorid völlig analog wie das Tri-(1-naphtyl)-phosphit dargestellt. Auch in diesem Falle erhielt man eine hellgelbe, beim Erkalten glasig erstarrende Masse, die nach dem Behandeln mit trocknem Xylol krystallinisch wurde. Die Ausbeute betrug etwa 70 Proc. d. Th.

Die neue Verbindung löst sich leicht in den meisten Solventien, nur in den Erdölfraktionen ist sie schwer löslich. Aus absolutem Äther läßt sie sich nur unter großen Verlusten umkrystallisieren, wird dann jedoch rein erhalten. Sie schmilzt bei 94°.

0,1898, 0,0849 g Subst.: 0,5427, 0,2437 g CO_2, 0,0746, 0,0365 g H_2O. — 9,649 mg Subst.: 41,258 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{30}H_{21}O_3P$ (460,18)	Ber.	C 78,2	H 4,6	P 6,7
	Gef.	„ 78,0, 78,3	„ 4,4, 4,8	„ 6,2.

8. Tri-(2-naphtyl)-phosphit-dichlorid.

Dieses Dichlorid wurde aus 2 g Tri-(2-naphtyl)-phosphit in analoger Weise dargestellt wie die stellungsisomere Verbindung. Nur diente Benzol als Lösungsmittel und die Einwirkungsdauer betrug 48 Stunden. Das nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbliebene gelbe Öl wurde durch wiederholtes Behandeln mit Benzol und absolutem Äther gereinigt und i. V. über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0903, 0,0959 g Subst. (hydrolysiert und nach Volhard titriert): 3,25, 3,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{30}H_{21}O_3Cl_2P$ (531,1) Ber. Cl 13,4 Gef. Cl 12,8, 13,7.

Zum Vergleich wurde die Verbindung auch aus 2-Naphtol und Phosphorpentachlorid nach den Angaben von W. Autenrieth und und A. Geyer[1]) dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzproben zeigten gleiche Eigenschaften und lieferten bei der Hydrolyse Tri-(2-naphtyl)-phosphat, das in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[2]) bei 110—111° schmolz.

9. Tri-(2-naphtyl)-phosphit-dibromid.

Die Darstellung des Dibromides geschah völlig analog wie die bereits beschriebene des Stellungsisomeren (vgl. unter 6.), von dem es

[1]) B. **41**, 157/158 (1908).

[2]) Schmelzpunkt nach L. Schaeffer, A. **152**, 290 (1869) bei 108°, nach R. Heim, B. **16**, 1768/69 (1883), bei 110,5—111°.

sich durch größere Löslichkeit in Äther unterscheidet. Die neue Verbindung stellt ein bräunlichrotes Öl dar.

Ansatz von 400 ccm, enthaltend 0,8621 g Subst. + 50 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ + H_2O. Titration nach Volhard. 100, 100 ccm verbr. 6,69, 6,80 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{30}H_{21}O_3Br_2P$ (620,02) Ber. Br 25,8 Gef. Br 24,8, 25,2 [1]).

Das Dibromid lieferte ebenso wie das unter 8. beschriebene Dichlorid bei der Hydrolyse das bei 110—111° schmelzende Tri-(2-naphtyl)-phosphat.

10. Tri-(1-naphtyl)-phosphin.

Dieses Phosphin wurde in normaler Weise aus 1-Naphtyl-magnesiumbromid und Phosphortrichlorid in ätherischer Lösung dargestellt. Das Reaktionsprodukt bildete eine gelbliche, unlösliche Masse, die nach dem Zusatz von Eiswasser und Salzsäure zwischen der ätherischen und wäßrigen Schicht schwamm. Sie wurde abgenutscht und aus Chloroform umkrystallisiert, wobei sich hellgelbe, bei 262° schmelzende Krystallnadeln bildeten (die weiter unten beschriebene Molekülverbindung des Phosphins). Erneutes 2-maliges Umkrystallisieren aus Dioxan lieferte schließlich das reine Tri-(1-naphtyl)-phosphin. Es bildet farblose Krystalle, die bei etwa 282° unter geringfügiger Verfärbung schmelzen. Ausbeute 30—35 Proc. d. Th.

0,1259 g Subst.: 0,4021 g CO_2, 0,0557 g H_2O. — 8,084 mg Subst.: 40,837 mg $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$.

$C_{30}H_{21}P$ (412,18)	Ber.	C 87,3	H 5,1	P 7,5
	Gef.	„ 87,1	„ 4,9	„ 7,3.

Molekülverbindungen des Phosphins. a) $C_{30}H_{21}P.CHCl_3$.

Wird das Tri-(1-naphtyl)-phosphin aus Chloroform umkrystallisiert, so vereinigen sich die beiden Komponenten in äquimolekularem Verhältnis zu der bereits oben kurz beschriebenen Verbindung (Schmelzpunkt 262°).

0,1104 g Subst.: 0,2824 g CO_2, 0,0414 g H_2O. — 0,0838 g Subst. Carius): 0,0684 g AgCl. — 12,796, 5,580 mg Subst.: 57,610, 21,813 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{31}H_{22}Cl_3P$ (531,56)	Ber.	C 70,0	H 4,2	Cl 20,0	P 5,8
	Gef.	„ 69,8	„ 4,2	„ 20,2	„ 6,5, 5,7.

Wird die Doppelverbindung mehrere Stunden lang i. V. auf 98° erhitzt, so gibt sie das Chloroform quantitativ ab.

0,1850 g Subst. (erhitzt): 0,0426 g $CHCl_3$ (Gewichtsverlust).

$C_{31}H_{22}Cl_3P$ (531,56) Ber. $CHCl_3$ 22,5 Gef. $CHCl_3$ 23,0.

[1]) Die starke Abweichung ist auf die große Wasserempfindlichkeit der Verbindung zurückzuführen.

b) $2\,C_{30}H_{21}P.CCl_4$. Auch beim Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bildet das Tri-(1-naphtyl)-phosphin eine Molekülverbindung mit dem Lösungsmittel, das aus dieser durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° ausgetrieben werden kann.

0,5793 g Subst. (erhitzt): 0,0928 g CCl_4 (Gewichtsverlust).

$C_{61}H_{42}Cl_4P_2$ (978,2) Ber. CCl_4 15,7 Gef. CCl_4 16,0.

11. Molekülverbindungen des Tri-(1-naphtyl)-phosphin-dichlorides.

Das Tri-(1-naphtyl)-phosphin-dichlorid hat sich nur in Form seiner Molekülverbindungen mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff fassen lassen. Nur diese beiden Lösungsmittel eignen sich nämlich nach unseren Erfahrungen dazu, in ihnen an das Tri-(1-naphtyl)-phosphin Chlor anzulagern, wobei es dann zwangsläufig zur Bildung der Molekülverbindungen kommt. Die Dauer des Einleitens von Chlor betrug 3—4 Stunden.

a) $C_{30}H_{21}PCl_2.CHCl_3$. Schmelzp. 160° (Zers.). Die Verbindung ist verhältnismäßig wenig hygroskopisch.

0,3028 g Subst. (Carius): 0,3683 g AgCl.

$C_{31}H_{22}Cl_5P$ (602,48) Ber. Cl 29,4 Gef. Cl 30,1.

b) $2\,C_{30}H_{21}PCl_2.CCl_4$. Die Verbindung ist verhältnismäßig wenig hygroskopisch[1]).

0,0472 g Subst. (Carius): 0,0486 g AgCl. — 9,402 mg Subst.: 33,201 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{61}H_{42}Cl_8P$ (1120,0) Ber. Cl 25,3 P 5,5 Gef. Cl 25,5 P 5,1.

Hydrolyse der beiden Verbindungen (11 a *und* b). Zur Feststellung, ob das Tri-(1-naphtyl)-phosphin tatsächlich Chlor angelagert hatte, wurden des weiteren die vorgenannten Molekülverbindungen längere Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei sich das Tri-(1-naphtyl)-phosphin-oxydhydrat bildete[2]). Es ließ sich durch wiederholte Extraktion mit Äther, in dem es unlöslich ist, reinigen. Die Verbindung ist unter 13. genauer beschrieben.

10,432 mg Subst.: 49,860 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{30}H_{23}O_2P$ (446,2) Ber. P 7,0 Gef. P 6,9.

---

[1]) Dieser Verbindung entspricht eine solche des Phosphorpentachlorids, die S. Krakowiecki, Roczn. Chem. **10**, 197 (1930); C. **1930**, I, 3424, dargestellt hat: $2\,PCl_5.CCl_4$.

[2]) Vgl. hierzu die Darstellung des Triphenyl-phosphin-oxydhydrates durch A. Michaelis u. H. v. Soden, A. **229**, 305/06 (1885).

12. Tri-(1-naphtyl)-phosphin-dibromid.

Um bei der Anlagerung von Brom an das Tri-(1-naphtyl)-phosphin eine Überdosierung und Kernbromierung zu vermeiden, leitete man auf die Oberfläche einer Lösung des Phosphins in Chloroform völlig trocknen Bromdampf, wobei Luft als Transportgas diente[1]). Sobald die Lösung schwach rötlich gefärbt erschien und Bromdampf in der Vorlage sichtbar wurde, begann man mit der Aufarbeitung. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und die hinterbliebene krystalline, rötliche Substanz wiederholt mit absolutem Äther gewaschen.

0,1586 g Subst.: 5,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{30}H_{21}Br_2P$ (572,02) Ber. Br 27,9 Gef. Br 28,2.

Das Tri-(1-naphtyl)-phosphin-dibromid ist verhältnismäßig wenig hygroskopisch. Auch besitzt es nicht die Neigung des Chlorisologen, sich mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zu Molekülverbindungen zu vereinigen.

13. Tri-(1-naphtyl)-phosphin-oxydhydrat.

Wie die unter 11. beschriebenen Molekülverbindungen des Tri-(1-naphtyl)-phosphin-dichlorids läßt sich auch das Tri-(1-naphtyl)-phosphin-dibromid (12.) durch alkalische Hydrolyse in das zugehörige Oxydhydrat, $(C_{10}H_7)_3P(OH)_2$, verwandeln. Letztere Verbindung bildet farblose Krystalle, ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, läßt sich aber aus Trichloräthylen sehr gut umkrystallisieren. Durch Extraktion mit Äther bis zum negativen Ausfall der Beilstein-Probe erhält man die Verbindung rein.

0,1152, 0,1056 g Subst.: 0,3393, 0,3118 g CO_2, 0,0548, 0,0488 g H_2O. — 12,016 mg Subst.: 56,530 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{30}H_{23}O_2P$ (446,2)	Ber.	C 80,7	H 5,2	P 7,0
	Gef.	„ 80,3, 80,5	„ 5,3, 5,2	„ 6,8.

Nach dem Vorgange von A. Michaelis und H. v. Soden[2]) kann das Oxydhydrat, und zwar in fast 100-proc. Ausbeute, unmittelbar aus dem Phosphin durch Einwirkung von Chlor oder Brom bei Gegenwart von Wasser und Alkali erhalten werden.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verwandelt sich das Oxydhydrat in das zugehörige Oxyd[3]) und zeigt dann dessen Schmelzpunkt (341—343° unter Dunkelfärbung). Diese Umwandlung erfolgt auch durch mehrstündiges Erhitzen des Hydrats auf 98° i. V. und mehrtägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator über P_2O_5.

---

[1]) Dieses Verfahren geht im Prinzip auf R. Anschütz und W. O. Emery, A. **253**, 114 (1889), zurück.

[2]) A. **229**, 306 (1885).

[3]) Erstmalig beschrieben von R. Sauvage, C. r. **139**, 674 (1904); C. **1904**, II, 1638.

0,0709 g Subst.: 0,2187 g CO_2, 0,0303 g H_2O. — 15,611 mg Subst.: 76,640 mg $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{30}H_{21}OP$ (428,18)	Ber.	C 84,1	H 4,9	P 7,2
	Gef.	„ 84,1	„ 4,8	„ 7,1.

14. Tri-(9-anthranyl)-phosphit.

18 g frisch dargestelltes Anthranol[1]) wurden mit 4,4 g Phosphortrichlorid in einem Rundkolben unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler im Ölbade auf 100—110° erhitzt, bis sich kein HCl mehr abspaltete (5—8 Stunden). Das entstandene gelbbraune, blasige, spröde Produkt wurde wiederholt mit heißem Chloroform extrahiert. Die vereinigten und auf $^1/_3$ ihres Volums eingeengten Extrakte lieferten beim Stehen i. V. über P_2O_5 eine Krystallabscheidung, die mehrfach aus Chloroform nach dem gleichen Verfahren umgelöst, mit Äther gewaschen und i. V. bei 80° über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausbeute 10 Proc. d. Th.

Das so erhaltene Tri-(9-anthranyl)-phosphit ist eine grünlichgelbe, mikrokrystalline, hygroskopische Substanz, die sich beim Erhitzen zwischen 182° und 190° zersetzt.

0,1015, 0,1617 g Subst.: 0,3059, 0,4921 g CO_2, 0,0440, 0,0625 g H_2O. — 0,2232, 0,7184 g Subst. [nach Ch. Marie[2])]: 0,6498, 2,4717 g $(NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3$.

$C_{42}H_{27}O_3P$ (610,23)	Ber.	C 82,6	H 4,5	P 5,1
	Gef.	„ 82,2, 83,0	„ 4,8, 4,3	„ 4,8, 5,6.

Es läßt sich durch 3-proc. siedende Schwefelsäure in etwa $^1/_2$ Stunde verseifen, wobei sich das gebildete Anthron zum größten Teil abscheidet.

Behandlung mit Chlor und Brom. 3 Proben (2, 2, 3 g) Tri-(9-antranyl)-phosphit wurden in ätherischer Suspension mit überschüssigem getrocknetem Chlor, mit der berechneten Menge Brom und mit überschüssigem Brom (3 g) bei Zimmertemperatur behandelt (5, 4, 60 Stunden). Das

---

[1]) Dargestellt nach K. H. Meyer, A. **379**, 56 (1911) und nach dem Umkrystallisieren 2 Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Später haben wir festgestellt, daß sich ebensogut wie Anthranol das leichter zugängliche Anthron verwenden läßt.

[2]) C. r. **129**, 766 (1899); C. **1900**, I, 62.

Ergebnis dieser Versuche läßt sich etwa folgendermaßen zusammenfassen: Beim Behandeln mit Halogen bleibt das Tri-(9-anthranyl)-phosphit in der Hauptsache unverändert; dies gilt namentlich für den Anteil, der sich in Äther nicht gelöst hat. Dagegen enthält der gelöste Anteil, wie seine Aufarbeitung durch Hydrolyse zeigte, in beschränktem Maße auch Produkte der Halogensubstitution sowie der Oxydation. Unter den Hydrolysenprodukten ließen sich z. B. nachweisen: 10,10-Dichloranthron, 10-Bromanthron, Anthrachinon, 1-Brom-antrachinon und 3-Brom-anthrachinon. Die Hydrolysenflüssigkeit enthält Phosphorigsäure, die sich nach Oxydation mit Salpetersäure zu Phosphorsäure als solche nachweisen ließ. Tri-(9-anthranyl)-phospat und Phosphorsäure fanden sich dagegen nicht unter den Hydrolysenprodukten, woraus zu schließen ist, daß Halogenaddition an das Tri-(9-anthranyl)-phosphit nicht stattgefunden hat.

15. Versuche zur Darstellung von Tri-(9-anthranyl)-phosphin.

a) Zunächst versuchte man, das genannte Phosphin mit Hilfe der Grignardschen Reaktion darzustellen (analog 10.). Als Ausgangsmaterial diente 9-Brom-anthracen[1]), das man mit Magnesium umsetzte und dem man dann Phosphortrichlorid zugab. Da bei der Aufarbeitung das gewünschte Phosphin nicht erhalten werden konnte, griffen wir auf das Verfahren von W. E. Bachmann[2]) zurück, der Umsetzungen des Phenanthryl-magnesiumbromides unter Stickstoff und in einem Gemisch von Äther und Benzol vollzogen hat. Auch auf diese Weise gelangten wir nicht zum Ziel, auch dann nicht, als mit Jod aktiviertes Magnesium verwendet wurde. Da alle Ansätze bei der Hydrolyse beträchtliche Mengen von Anthracen lieferten, erscheint die Bildung von 9-Anthranyl-magnesiumbromid sichergestellt und eine Erklärung für die negativen Ergebnisse nur darin zu finden, daß die Grignardsche Verbindung sich mit dem Phosphortrichlorid nicht umgesetzt hat.

b) Da im Anthracen die mittelständigen H-Atome in der Regel am leichtesten angegriffen werden, erschien der Versuch nicht aussichtslos, diesen Kohlenwasserstoff durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tri-(9-anthranyl)-phosphin umzuwandeln. Als Lösungsmittel diente Schwefelkohlenstoff. Auch auf diesem Wege konnte Phosphinbildung nicht erzielt werden, vielmehr wurde das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurückerhalten.

[1]) Darstellung nach E. de B. Barnett u. J. W. Cook, Soc. **125**, 1084 (1924); C. **1924**, II, 468/69.

[2]) Am. Soc. **56**, 1363 (1934); C. **1934**, II, 2079.

16. Bestrahlungsversuche mit ultraviolettem Licht.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und neu erhaltenen Verbindungen wurden im auffallenden, durch Schwarzglas filtrierten Lichte einer „Hanauer Analysen-Quarzlampe" qualitativ untersucht[1]). Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche besteht darin, daß bei den untersuchten phosphorhaltigen Substanzen lebhafte Fluorescenzerscheinungen auftraten, während die phosphorfreien Ausgangsmaterialien in stumpfen, dunklen Farbtönen erschienen.

Im Rahmen unserer Arbeit war von Interesse, daß die beiden gebromten Trinaphtyl-phosphite (1. und 2.) sowie das Tri-(9-anthranyl)-phosphit (14.) vor und nach der Behandlung mit Halogen völlig gleiche Fluorescenzerscheinungen zeigten (als Hinweis auf das Ausbleiben einer Anlagerungsreaktion).

Die Fluorescenzerscheinungen der untersuchten phosphorhaltigen Substanzen seien nachstehend kurz gekennzeichnet[2]):

Substanz	Fluorescenz
Tri-(2,4-dibrom-1-naphtyl)-phosphit (1.) . . .	lila
Tri-(1,6-dibrom-2-naphtyl)-phosphit (2.) . . .	schwach lila
Tri-(1-naphtyl)-phosphit (4.)	schwach violett
Tri-(2-naphtyl)-phosphit (7.)	stark hellviolett
Tri-(1-naphtyl)-phosphin (10.)	stark hellbläulichgrün
Tri-(1-naphtyl)-phosphin-oxyd (unter 13.) . .	schwach violett
Tri-(9-anthranyl)-phosphit (14.)	hell gelbbraun
Tri-(9-anthranyl)-phosphat.	stark hellgelbgrün

[1]) Die Substanzen wurden in fein pulverisierter Form auf einer nicht fluorescierenden schwarzen Pappe bestrahlt.

[2]) Nähere Einzelheiten über das Verhalten *sämtlicher* mit ultraviolettem Licht bestrahlter Substanzen sind der Dissertation von Kurt Schmidt zu entnehmen.

Über einige Abkömmlinge des Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12).

XVI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe [1]**;**

von *Kurt Brand* und *Hans Werner Stephan.*

[Aus dem Pharmaz.-Chem. Institut der Universität Marburg/Lahn.]

(Eingelaufen am 9. August 1939.)

Das von C. L. Reimer[2]) aus 1,2-Diphenylbernsteinsäure erhaltene Diphensuccindan-dion-(9,12) (I), dessen Konstitution von W. Roser[3]) aufgeklärt wurde, ist farblos. Nach Beobachtungen an anderen Verbindungen ist zu erwarten, daß das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) (II) farbig sein wird. Aber alle Versuche zur Darstellung dieses ungesättigten cyclischen Diketons sind bis jetzt erfolglos geblieben. Das von K. Brand und K. O. Müller[4]) nach dem Verfahren von P. Ehrlich und F. Sachs[5]) aus Diphensuccinden-(10) und 4-Nitrosodimethylanilin gewonnene Di-anil (III) lieferte bei der Spaltung mit verdünnten Säuren statt des gesuchten und normalerweise zu erwartenden Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12) (II) neben Kohlenmonoxyd eine prachtvolle, rote Krystalle bildende Verbindung vom Schmelzp. 284°, deren Analyse auf die Formel $C_{31}H_{16}O_3$ stimmte. Dagegen konnte aus dem oben genannten Di-anil mit Hydroxylaminchlorhydrat das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim (IV) erhalten werden[6]).

Auch aus 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) (V) entstanden bei der Abspaltung von Bromwasserstoff, die mit

---

[1]) XV. Mitteilung: B. **69**, 2514 (1936).

[2]) B. **14**, 1802 (1881). [3]) A. **247**, 153 (1888).

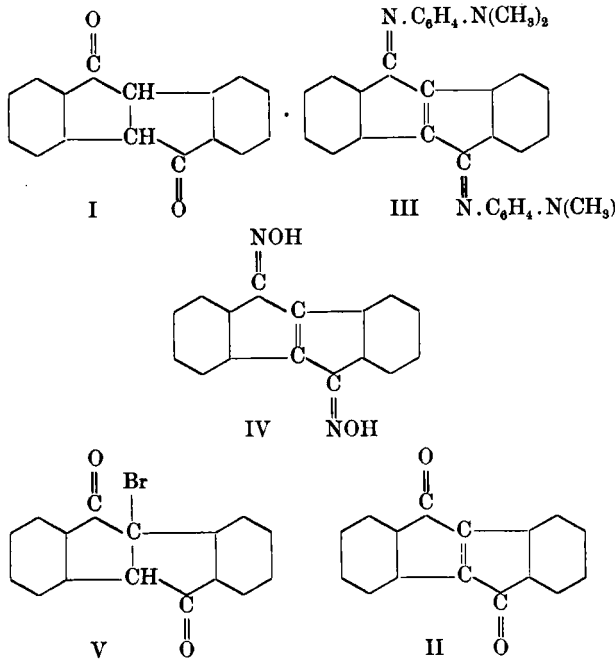
[4]) B. **55**, 601 (1922).

[5]) B. **32**, 2341 (1899); vgl. F. Sachs, B. **33**, 959 (1900); **34**, 118 (1901). Vgl. hierzu die Arbeit von J. Tănăsescu u. J. Nanu, B. **72**, 1083 (1939).

[6]) K. Brand, W. Gabel u. H. Ott (gemeinsam mit K. O. Müller u. R. Fleischhauer), B. **69**, 2504 (1936).

Natriumacetat in alkoholischer Lösung, also unter sehr milden Bedingungen, durchgeführt wurde, statt des zu erwartenden Diphensuccinden-(10)-dions-(9,12)(II) Kohlenmonoxyd und die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ [1]). Dieselbe Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde auch bei der Dehydrierung des Diphensuccindan-dions-(9,12) mit Selenigsäureanhydrid erhalten [1]).

Das Ergebnis dieser Versuche erweckt den Eindruck, daß das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) (II) nicht oder nur unter ganz bestimmten, bisher noch nicht gefundenen, Bedingungen beständig ist, und daß 2 Mol Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) (II) unter Abspaltung von 1 Mol Kohlenmonoxyd in die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ übergehen.



Wenn die Auffassung richtig ist, daß die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ über das Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) (II)

[1]) a. a. O., S. 29, Anm. 6.

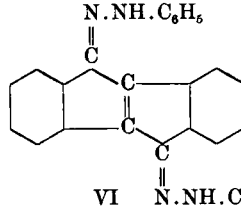
entsteht, so sollte es möglich sein, letzteres in Form von sich schnell bildenden und beständigen Abkömmlingen abzufangen.

Läßt man Hydroxylaminchlorhydrat auf die siedende alkoholische Lösung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) in Gegenwart von etwas Salzsäure[1]) einwirken, so entsteht in guter Ausbeute unter Abspaltung von Bromwasserstoff das schon früher beschriebene, auf dem oben angegebenen Wege[2]) erhaltene Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim (IV).

Das Dioxim krystallisiert in dunkelviolettroten, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 273—273,5° (unter Zers.), während das von W. Roser[3]) beschriebene Diphensuccindandion-(9,12)-dioxim farblos ist und bei 254° schmilzt.

Auftreten der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde bei der Reaktion zwischen Hydroxylaminchlorhydrat und 10-Bromdiphensuccindan-dion-(9,12) (V) *nicht* beobachtet.

Wurde die mit salzsaurem Phenylhydrazin und einigen Tropfen Salzsäure versetzte alkoholische Lösung von 10-Bromdiphensuccindan-dion-(9,12) (V) 40 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann die Hauptmenge des Äthanols langsam abdestilliert, so schieden sich schwarze bis rotviolette Kryställchen vom Schmelzp. 242° (unter Zers.) ab, deren Analyse auf das *Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon)* stimmte (VI).



VI

Das von W. Roser[3]) dargestellte Diphensuccindan-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon) soll schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 260—270° bilden. Unter „nicht festgestellten

[1]) Der Zusatz von Salzsäure erfolgte, um vorzeitige Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ zu verhindern.

[2]) a. a. O., S. 29, Anm. 6. [3]) a. a. O., S. 29, Anm. 3.

Bedingungen" erhielt W. Roser neben „den gelben Nadeln ebensolche rote in geringer Menge, deren Trennung von den ersteren vergeblich versucht wurde." Auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) wurde die Bildung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ *nicht* beobachtet.

Im selben Sinne wie mit Phenylhydrazin reagierte das 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) auch mit 4-Nitrophenylhydrazin. Die Umsetzung wurde in siedendem Nitrobenzol vorgenommen.

Die Versuche zeigen, daß es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, das bei der Bildung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ als Zwischenprodukt angenommene Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12) in Form von beständigen Abkömmlingen zu fassen. Auffallend ist auch die Leichtigkeit, mit der das 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) Bromwasserstoff in 10,11-Stellung abspaltet. Die Frage, ob die Abspaltung von Bromwasserstoff vor, während oder aber nach der Bildung des Dioxims und der Dihydrazone vor sich geht, muß zunächst noch offen bleiben.

Versuchsteil.

Das für die folgenden Versuche nötige 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) (V) wurde nach den früher gemachten Angaben[1]), denen nichts hinzuzufügen ist, hergestellt.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim (IV).

Die Lösung von 3,0 g 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12), 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,0 g konz. Salzsäure in 100 ccm warmem Äthanol wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Schon bei Herstellung der Lösung, besonders aber beim Kochen derselben, nahm diese rote Farbe an. Das nach 8-stündigem Sieden mit einer reichlichen Menge Wasser versetzte Reaktionsgemisch schied himbeerrote Flocken ab, die abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und dann 2-mal mit je 75 ccm

[1]) a. a. O., S. 29, Anm. 6.

Benzol ausgekocht wurden. Die Benzolauszüge waren wenig gefärbt und hinterließen nach dem Abdestillieren des Benzols *keine nachweisbare* Menge der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ vom Schmelzp. 284°[1]), die von siedendem Benzol reichlich aufgenommen wird.

Das mit Benzol ausgekochte und wieder getrocknete Dioxim wurde mit etwa 40—50° warmer, verdünnter Natronlauge behandelt, von der es vollkommen mit orangegelber Farbe gelöst wurde. Die filtrierte alkalische Lösung ließ beim vorsichtigen Ansäuern mit 30-proc. Essigsäure das Dioxim in himbeerroten Flocken fallen, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig bildete das Dioxim dunkelviolettrote, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 273—273,5°, während für das früher auf anderem Wege[1]) erhaltene Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-dioxim der Schmelzp. 272° gefunden wurde. Die Verbindung war vollkommen bromfrei.

5,069 mg Subst.: 13,52 mg CO_2, 1,77 mg H_2O. — 0,0316, 0,0276 g Subst.: 2,9645 (23°, 748 mm), 2,5480 (24°, 748 mm) ccm N.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$	Ber.	C 73,3	H 3,85	N 10,7
	Gef.	„ 72,7	„ 3,9	„ 10,65, 10,4.

Das Dioxim löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem Äthanol, Essigester, Aceton und Eisessig, fast gar nicht in siedendem Benzol.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon) (VI).

Die abgekühlte Lösung von 5,0 g 10-Brom-diphensuccindandion-(9,12) und einigen Tropfen konz. Salzsäure in 150 ccm heißem Äthanol wurde mit einer erkalteten Lösung von 4,7 g reinem Phenylhydrazinchlorhydrat in 100 ccm heißem Äthanol versetzt und 40 Stunden lang sich selbst überlassen. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit, welche nach kurzer Zeit schwach rote und schließlich tief rotbraune Farbe angenommen hatte, durch vorsichtige Destillation aus dem Wasserbad vom größten Teil des Äthanols befreit. Hierbei schieden sich aus der schließlich heftig stoßenden Flüssigkeit schwarz- bis rotviolette Kryställchen ab, die abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurden. Mutterlauge und Waschalkohol wurden noch 2-mal in der gleichen Weise unter Abtrennung der jeweils ausgeschiedenen Krystalle ein-

[1]) a. a. O., S. 29, Anm. 6.

geengt. Die Gesamtausbeute an Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(phenylhydrazon) betrug 2,2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Toluol schmolz das Bisphenylhydrazon bei 242° (unter Zers.).

5,009 mg Subst.: 15,00 mg CO_2, 2,15 mg H_2O. — 0,0308, 0,0288 g Subst.: 3,724 (22°, 747 mm), 3,479 (20°, 742 mm) ccm N.

$C_{28}H_{20}N_4$	Ber.	C 81,5	H 4,9	N 13,6
	Gef.	„ 81,7	„ 4,8	„ 13,75, 13,7.

Das Bisphenylhydrazon wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig schwer, von siedendem Toluol verhältnismäßig leicht aufgenommen.

Diphensuccinden-(10)-dion-(9,12)-bis-(4-nitrophenylhydrazon.) (VI, $N.NH.C_6H_5 = N.NH.C_6H_4.NO_2$).

Die Mischung der filtrierten Lösungen von je 1,0 g 10-Brom-diphensuccindan-dion-(9,12) und 4-Nitrophenylhydrazin in je 6 ccm warmem Nitrobenzol wurde zum Sieden erhitzt. Unter plötzlich einsetzender, lebhafter Reaktion erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei von feinen Nädelchen. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit 10 ccm Methanol versetzt und nochmals aufgekocht. Dann wurden die zarten, seideglänzenden, violetten Nädelchen abgesaugt, mit Methanol zunächst auf der Nutsche ausgewaschen und schließlich einige Male mit Methanol ausgekocht. Erhalten wurde 1 g des analysenreinen Bis-(4-nitrophenylhydrazons) vom Schmelzp. 305,5°. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze sehr schwer löslich und konnte nur aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert werden, wobei jedoch infolge Zersetzung starke Stoffverluste eintraten. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol ebenfalls 305,5°.

4,630 mg Subst.: 11,34 mg CO_2, 1,56 mg H_2O. — 0,0278, 0,0326 g Subst.: 4,1160 (22°, 747 mm), 4,8265 (21°, 744 mm) ccm N.

$C_{28}H_{16}O_4N_6$	Ber.	C 66,9	H 3,6	N 16,7
	Gef.	„ 66,8	„ 3,8	„ 16,8, 16,8.

Die Gleichgewichte in Flußsäurelösungen;

von *W. A. Roth.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus der Mediz. Universitätsklinik Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 23. August 1939.)

Die in verdünnten Lösungen von Flußsäure vorliegenden Ionengleichgewichte sind qualitativ ziemlich gut, quantitativ nicht genau bekannt, obwohl man die Aufklärung mit ganz verschiedenen Methoden versucht hat: Messung der Gefrierpunktserniedrigung, des Leitvermögens, der Überführungszahl, der Verdünnungswärme, des Verteilungskoeffizienten zwischen Dampfphase und Wasser. Daß man nicht zu eindeutigen Ergebnissen gekommen ist, liegt nur zum kleinen Teil an den bekannten Materialschwierigkeiten.

HF ist im Gegensatz zu den höheren „Homologen" HCl, HBr, HJ eine *schwache* Säure. Man sollte also annehmen, daß $K_1 = (H^{\cdot}).(F')/(HF)$, aus Leitvermögen abgeleitet, von mäßigen Konzentrationen an konstant wird. Das ist keineswegs der Fall. Die Daten von K_1 in Tab. I sind mit modernen Werten für Λ_∞ berechnet worden: bei 18° 361,9, bei 25° 404,0. Es sind nur die verdünnten Lösungen berücksichtigt; in konzentrierten steigt K_1 sehr stark an.

Tabelle I.

Autor	Jahreszahl	° C	K_1 aus Leitvermögen	v
Hill-Sirkar	1909	18	$0{,}00037_4$	66— 526
Wi. Ostwald	1893	25	$0{,}00069_5$	256— 1024
Deußen	1905	25	$0{,}00074_8$	128— 1024
Fredenhagen-Wellmann[1] .	1932	25	(0,00070	1000— 2000)
		25	(0,00037	8000—10000)

Der erste Wert fällt vollkommen heraus; denn aus Verdünnungs- und Neutralisationswärmen ergibt sich, daß K_1

[1] K. Fredenhagen u. M. Wellmann, Ph. Ch. (A) **162**, 458 (1932).

mit sinkender Temperatur steigen muß. Nach Ostwald und Deußen scheint K_1 in einem größeren Konzentrationsbereich bei 25° mit etwa 0,0007 ziemlich konstant zu werden, nach Fredenhagen-Wellmann sinkt K_1 mit steigender Verdünnung (von $v = 1500$ bis $v = 9000$) auf etwa die Hälfte ab, so daß es zweifelhaft ist, ob eine Konstanz erreicht ist, denn die tabellierten Werte sind die Mittel aus nur 2 Verdünnungen. Zu diesem Absinken bietet keine andere Säure eine Analogie. Da mir einige der Messungsreihen Bedenken einflößten, bestimmte ich das Leitvermögen bis zu einer $^n/_{2400}$-Lösung nochmals.

Ich benutzte einen parallelepipedischen, ausgehöhlten Paraffinklotz mit Paraffindeckel (Inhalt etwa 250 ccm, Widerstandskapazität 0,400 41 ± 0,000 26). Die Platinelektroden waren durch die Wand geschmolzen und an der Innenwand festgeschmolzen, die Zuleitungsdrähte aus Kupfer waren mit Ventilschlauch isoliert, der an der Außenwand fixiert war. Zur Temperaturmessung wurde ein mit Quecksilber gefülltes „Reagenzglas" aus Platin durch den Deckel geführt, das ein in $^1/_{10}$° geteiltes, geeichtes Thermometer aufnahm. Meist wurde zwischen 16 und 20° gemessen und linear auf runde Temperaturen interpoliert. Infolge des schlechten Wärmeleitvermögens der dicken Paraffinwände blieb die Temperatur auch ohne Benutzung eines Thermostaten gut konstant. Das Minimum in Telephon war, namentlich bei den verdünnten Lösungen, ausgezeichnet. Konzentriertere Lösungen wurden nach der Messung in einer Platinschale mit genau eingestellter Barytlösung und Phenolphtalein aus einer Gewichtsbürette titriert, die verdünntesten wurden nach Gewicht im Gefäß selbst aus einer Lösung von genau bekanntem Gehalt hergestellt. Das Leitvermögen des Wassers war bei 19° 1,2—1,5.10^{-6}.

Die Werte für $\Lambda = 1000.\varkappa.m$ (m = Mole in 1000 g Wasser) dürften auf 2—3 Promille sicher sein, sie sind mit den Werten von K_1 in Tab. II zusammengestellt. In Lösungen von $m = 0{,}0002$ und darunter traten Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache nicht gefunden wurde. Daher sind die verdünntesten Lösungen fortgelassen.

Eine scharfe Konstanz von K_1 tritt also selbst in einer $^1/_{2400}$-molaren Lösung nicht ein; die älteren Messungen sind nicht ganz einwandfrei, und Fredenhagen-Wellmanns auffallender Befund wird bestätigt. Aus der Temperaturabhängigkeit von K_1 errechnet sich eine Ionisationswärme

von $+ 2{,}8_5$ kcal in genügender Übereinstimmung mit der aus Neutralisationswärmen abgeleiteten Ionisationswärme von etwa 3,3 kcal (vgl. S. 43). Doch ist die Berechnung unsicher, da K_1 nicht konstant ist.

Tabelle II.

m	$\frac{16^0}{\Lambda}$	K_1	$\frac{18^0}{\Lambda}$	K_1	$\frac{20^0}{\Lambda}$	K_1	$\frac{\Lambda_{20}}{\Lambda_{16}}$	$\frac{K_{16}}{K_{20}}$
0,2309	28,12	0,00162	28,71	0,00158	29,29	0,00153	1,042	1,06
0,1752	30,31	0,00143	30,86	0,00139	31,40	0,00134	1,036	1,07
0,09537	36,31	0,00114	36,90	0,00111	37,51	0,00107	1,033	$1{,}06_5$
0,07471	40,09	0,00110	40,63	0,00105	41,18	0,00102	1,027	1,08
0,06484	41,75	0,00105	42,51	0,00102	43,28	0,00098	1,037	1,07
0,03086	56,96	0,00097	58,08	0,00095	59,21	0,00092	1,040	$1{,}05_5$
0,01566	73,64	0,00088	75,04	0,00085	76,40	$0{,}00080_9$	1,037	1,07
0,005680	111,38	0,00084	113,29	0,00081	115,23	$0{,}00077_7$	1,035	1,08
0,002401	—	—	—	—	155,4	$0{,}00070_7$	1,036	1,07
0,0008787	—	—	212,2	0,00073	216,0	$0{,}00069_1$	—	—
0,0004264	—	—	—	—	259,9	$0{,}00067_2$	—	—
0	350,5	—	361,9	—	374,4	—	1,068	—

Fig. 1 zeigt den Abfall von K_1 mit sinkendem m (K_1 als Funktion von $\sqrt{m}$); eine Extrapolation auf $m = 0$ ist kaum möglich, man könnte für 25° etwa 0,0003 vermuten.

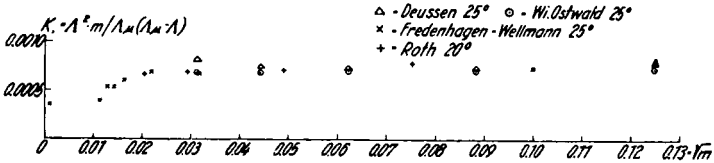


Fig. 1.

Leider sind sämtliche Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen von HF-Lösungen nicht so genau, daß man sie zur Berechnung von K_1 benutzen kann; man kann nur den Schluß ziehen, daß Doppelmolekeln in halbwegs verdünnten Lösungen praktisch nicht vorhanden sind, wenn auch ihre Anwesenheit theoretisch zugegeben werden muß, da in der Gasphase Spuren von H_2F_2 neben HF vorhanden sind.

H. Pick[1]) und später Hudleston und Mitarbeiter[2,3]) haben aus den Messungen des Leitvermögens, der Gefrierpunktserniedrigung und der Überführungszahl geschlossen, daß das abnorme Verhalten von HF durch die Bildung des Komplexions HF_2' bedingt ist. Die Autoren berechnen für $K_2 = (F').(HF)/(HF_2')$ bei 25° in guter Übereinstimmung den Wert von etwa 0,021, aber die Rechnung ist nicht einwandfrei, da ihr der falsche Wert von $K_1 = 0{,}0007$ zugrunde liegt. Zur Klärung müßte also eine neue Größe in Lösungen verschiedener Konzentration möglichst genau gemessen werden. Aus technischen Gründen war mir die Messung exakter Gefrierpunktserniedrigungen nicht möglich, aber es gelang, die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration recht genau bei verschiedenen Temperaturen bis zu sehr verdünnten Lösungen zu bestimmen. Mit Frl. E. Börger hatte ich[4]) solche Messungen nach der Indicator-Methode in Platintiegeln, also mit Aufsicht, angefangen. Inzwischen hat die Kunststoffindustrie glasklare, gegen HF unempfindliche Materialien hergestellt, die die Messungen nach Salm in der üblichen Weise mit Durchsicht ermöglichen. Die Firma Röhm & Haas in Darmstadt lieferte mir durchsichtige Zylinder mit planem Boden aus Plexiglas (Methacrylsäuremethylester). Als Indicatoren dienten je nach der Konzentration Methylviolett, Tropäolin 00 und ähnliche. Im Grenzgebiet gaben zwei Indicatoren innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Werte für $H^{\cdot}$. Gemessen wurde bei mehreren Temperaturen, es wurde auf 15 und 25° interpoliert.

Die starke Temperaturabhängigkeit von $H^{\cdot}$ kann man sehr hübsch demonstrieren, indem man eine mäßig verdünnte HF-Lösung anfärbt, auf 30° erwärmt, dann das untere Ende des Zylinders in Eis steckt; alsdann ist die Farbe im unteren und oberen Teil des Zylinders deutlich verschieden, und zwar im unteren Teil nach der sauren Seite verschoben. (Wärmeentwicklung bei der Dissoziation von HF und von HF_2'!)

---

[1]) Nernst-Festschrift (1912), S. 300.

[2]) J. D. C. Anthony u. L. J. Hudleston, Soc. **127**, 1122 (1925) (Gefrierpunktserniedrigungen).

[3]) C. W. Davies u. Hudleston, Soc. **125**, 260 (1924) (Überführungszahlen).

[4]) W. A. Roth u. E. Börger, Z. El. Ch. **43**, 354 (1937).

Als Vergleichslösungen dienten Salzsäuren von genau bekanntem Titer, für deren Aktivitäten γ nach der Tabelle im Landolt-Börnstein-Roth-Scheel korrigiert wurde. Tab. III gibt die Resultate. $H^{\cdot}\gamma$ und $K_1' = (H^{\cdot}\gamma)^2/(m - H^{\cdot}\gamma)$.

Tabelle III.

m	15°		25°	
	$H^{\cdot}\gamma$	K_1'	$H^{\cdot}\gamma$	K_1'
0,5593	0,0406	$0,0031_8$	0,0338	$0,0021_7$
0,1984	0,0191	$0,0020_4$	0,0168	$0,0015_5$
0,1229	0,0120	$0,0013_0$	0,0106	$0,0010_0$
0,08481	$0,0092_2$	$0,0011_2$	$0,0074_3$	$0,00071_3$
0,05178	$0,0060_0$	$0,00078_6$	$0,0050_5$	$0,00054_6$
0,01570	$0,0026_3$	$0,00052_9$	$0,0022_2$	$0,00036_6$
0,01072	$0,0020_1$	$0,00046_2$	$0,0016_4$	$0,00029_6$

Die Unsicherheit der Werte von K_1 kann einige Procent betragen, das Verhältnis der Werte von 15° und 25° schwankt zwischen 1,30 und 1,56; mittelt man, so errechnet sich nach der Reaktionsisochore eine Ionisationswärme von + 6,2 kcal, also doppelt so groß wie aus dem Leitvermögen. Aber beide Zahlen haben zunächst keine reelle Bedeutung, da K_1 ja nicht konstant ist. K_1 aus $H^{\cdot}\gamma$ ist in den verdünnten Lösungen kleiner und nimmt stärker ab, als K_1 aus Λ. Eine (nicht ganz sichere) Extrapolation auf $m = 0$ würde für 15° etwa 0,00035, für 25° etwa 0,00025 ergeben (vgl. Fig. 2). Die früher in Platintiegeln bei 19° gefundenen

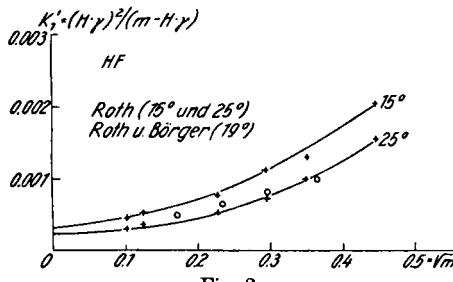


Fig. 2.

Zahlen[1]) gehen in den verdünnten Lösungen gut mit den nach der verbesserten Methode gefundenen zusammen.

[1]) W. A. Roth u. E. Börger, Z. El. Ch. **43**, 354 (1937).

Die Gleichgewichte in den HF-Lösungen sind unter der Annahme, daß keine Doppelmolekeln und keine Komplexionen außer HF_2' vorhanden sind, folgende:

$$\frac{(H')(F')}{(HF)} = K_1 \qquad \frac{(F')(HF)}{(HF_2')} = K_2 \qquad H' = F' + HF_2' \qquad m = H' + HF_2' + HF$$

Aus obigen Gleichungen folgt:

$$HF = \frac{(m - 2H')H'}{H' - K_1} \qquad F = \frac{(m - 2H')K_1}{H' - K_1} \qquad HF_2' = H' - F'$$

Da nur m und H' bekannt sind, ist man auf Probieren angewiesen. Ich versuchte, mit welchem Wert von K_1 die errechneten K_2-Werte am wenigsten schwankten, ohne einen deutlichen Gang zu zeigen.

Tabelle IV.

	m	$H'\gamma$	F'	HF	HF_2'	K_2
15°	0,1984	0,0191	0,00343	0,1636	0,01567	0,036
	0,1229	0,0120	0,00341	0,1023	0,00859	0,041
	0,0848	$0,0092_2$	0,00301	0,0694	0,00621	0,034
	0,0518	$0,0060_0$	0,00284	0,0426	0,00316	0,038
	0,01570	$0,0026_3$	0,00187	0,0123	0,00076	0,030
	0,01072	$0,0020_1$	0,00166	0,0084	0,00035	0,040
					Mittel:	$0,037 \pm 0,002$
25°	0,1984	0,0168	0,00299	0,1672	0,0138	0,036
	0,1229	0,0106	0,00236	0,1041	0,00824	0,030
	0,0848	$0,0074_3$	0,00233	0,0723	0,00510	0,033
	0,0518	$0,0050_5$	0,00208	0,0437	0,00297	0,031
	0,01570	$0,0022_2$	0,00136	0,0126	0,00086	0,020
	0,01072	$0,0016_4$	0,00127	$0,0087_1$	0,00037	0,030
					Mittel:	$0,030 \pm 0,002$

Setzt man K_1 zu groß an (z. B. = 0,0007, wie man früher annahm), so wird $F' > H'$, was unmöglich ist. Die konzentrierteste, auf H'-Konzentration untersuchte Lösung ergab stets gänzlich herausfallende Werte von K_2. Entweder war die Bestimmung von H' fehlerhaft oder, was wahrscheinlicher ist, die einfache Annahme, daß nur H', F', HF_2' und HF in Lösung vorhanden sind, trifft nicht zu, so daß obige Gleichungen nicht gelten. Ich beschränkte mich daher auf die sechs verdünnten Lösungen, für die sich gut konstante Werte von K_2 ergaben, wenn ich K_1 etwa so ansetzte,

wie sich durch Extrapolation von $(H^{\cdot}\gamma)^2/(m - H^{\cdot}\gamma)$ auf $m = 0$ ergeben hatte, nämlich bei 15° **0,00040**, bei 25° **0,00024**. Die Konstanz von K_2 war besser als ich erwartet, wie Tab. IV zeigt.

Daß die aus den verdünntesten Lösungen berechneten Werte etwas stärker schwanken, ist leicht zu verstehen; jedenfalls ist mit den angegebenen Zahlen für K_1 kein Gang vorhanden, nur Streuung.

Also ist $K_1 = (H^{\cdot}).(F')/(HF)$ **bei 15° = 0,00040,**
bei 25° = 0,00024,
$K_2 = (F').(HF)/(HF_2')$ **bei 15° = 0,037,**
bei 25° = 0,030.

Aus dem Temperaturgang von K_1 folgt ein reichlich großer Wert für die Ionisationswärme Q_1 der Flußsäure ($HF = H^{\cdot} + F'$), nämlich etwa 8,5 kcal; das widerspricht allen Messungen der Neutralisationswärme. Für Q_2 ($HF_2' = HF + F'$) liegt noch keine Schätzung oder Berechnung vor. Aus der Temperaturabhängigkeit zwischen 15 und 25° würde + 3,6 kcal folgen.

Zur Entscheidung, welcher Wert von Q_1 richtig ist, müssen moderne Werte der Neutralisations- und Verdünnungswärmen herangezogen werden.

Die älteren Messungen der Verdünnungswärme sind unbrauchbar. Ich maß mit H. Pahlke und A. Bertram[1]) bei 20° Verdünnungswärmen, die von $N = 2$ bis $N = 800$ (N = Mole Wasser pro Mol HF) sicher sind, für höhere Verdünnungen vielleicht zu hoch. Ferner maß ich mit G. Becker[2]) bei etwa 20° Neutralisationswärmen von ~ 0,1 und 0,05 m-HF mit 0,25 n-NaOH, kürzlich mit Frl. U. Wolf dieselben Größen unter Benutzung einer etwa $^n/_1$-NaOH bei etwas höheren Temperaturen. Während in Braunschweig mit G. Becker ein paraffinierter Glasstutzen mit darin befindlichem paraffinierten Reagenzglas zur Aufnahme der NaOH benutzt wurde, kam in Freiburg das oft beschriebene Gold- und Silbercalorimeter mit Bernsteindeckel, Rührer aus 585er Gold und einem „Reagenzglas" aus Platin (mit Quecksilberfüllung) zur Aufnahme des Thermometers zur Verwendung. Die NaOH befand sich in einer geeichten Bürette, die von einem großen Wassermantel mit geeichtem Thermometer umgeben war. Die spezifische Wärme der NaOH (pro ccm) konnte aus Dichte und Literaturwerten für c_p genügend sicher berechnet werden, so daß man für die durch die zufließende NaOH eingeschleppte

[1]) W. A. Roth u. K. Börger, Z. El. Ch. **43**, 354 (1937).
[2]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth Scheel, 3. Erg.-Band.

oder entzogene Wärme korrigieren konnte. Zur Kontrolle wurde die Neutralisationswärme von HCl bestimmt.

Tabelle V.

	m	$t°$	Q
HCl	0,1055	22,73	13,71 ± 0,06
	0,05013	24,18	13,66 ± 0,09
	0,02559	22,99	13,55 ± 0,04
HF	0,1013	19,5	16,86
	0,05213	19,7	16,73
	0,1191	23,36	16,63 ± 0,07
	0,06072	23,55	16,66 ± 0,04

Um auf unendlich verdünnte NaOH zu extrapolieren, wurden die Daten von Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern [1]) benutzt; die Verdünnungswärme von NaF-Lösungen scheint nicht gemessen worden zu sein, also wurde das Mittel der von E. Lange und Mitarbeitern [1]) bestimmten Verdünnungswärmen von LiF und KF genommen, was bei der Kleinheit der Korrektur keinen wesentlichen Fehler mit sich bringen wird. Für die Reaktion $H' + OH' = H_2O$ wurden bei 23,36° und 23,55° 13,55 kcal, für 19,5° und 19,7° 13,66 kcal eingesetzt. Je zwei Neutralisationswärmen wurden gemittelt.

So ergaben sich für die Dissoziationswärme (Zerfall von HF und von HF_2' in die Ionen H' und F') für

$m = 0{,}0767$ bei 19,6° + 3,04 kcal
$m = 0{,}0899$ bei 23,45° + 3,16 kcal

Tabelle VI.

	N	m	% H'	% F'	% HF_2'	% HF	$Q_N^{N=500}$
19,6°	724	0,0767	10,15	3,53	6,62	83,25	—
20°	150	0,3700	8,56	0,84	7,72	83,7	+0,063 kcal
	200	0,2775	8,75	1,10	7,65	83,6	+0,050 „
	250	0,2220	8,89	1,36	7,53	83,6	+0,042 „
	300	0,1850	9,00	1,60	7,40	83,6	+0,028 „
	400	0,1388	9,25	2,07	7,18	83,55	+0,016 „
	500	0,1110	9,50	2,53	6,97	83,55	—
	600	0,0925	9,73	2,95	6,78	83,5	−0,017 „
	700	0,0793	9,98	3,36	6,62	83,4	−0,033 „
	800	0,0694	10,20	3,72	6,48	83,3	−0,054 „
23,5°	617	0,0899	9,19	2,71	6,48	84,35	—

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 2. Erg.-Band.

Um diese Neutralisationswärmen und die Verdünnungswärmen auswerten zu können, wurde mit den auf S. 41 angegebenen Konstanten K_1 und K_2 je nach der Versuchstemperatur berechnet, wieviel Procent der Säure als H', als F', als HF_2' und als HF vorliegt.

Die Dissoziationswärmen beziehen sich auf den Fall, daß alles HF und HF_2' zu H' und F' zerfällt.

Ist $Q_1 = x$, $Q_2 = y$, a die Konzentration von HF, b diejenige von HF_2', so werden $a \cdot x + b \cdot y + b \cdot x = x(a + b) + b\,y$ kcal entwickelt. Bei der Verdünnung liegen die Verhältnisse einfacher: die entwickelte Wärme entspricht $x \cdot \Delta H' + y \cdot \Delta HF_2'$. Man hat also die Gleichungen:

beob.		ber.	beob.–ber.
$0{,}8987 \cdot x + 0{,}0662 \cdot y = 3{,}04$ kcal		3,08	−0,04 kcal
$0{,}9085 \cdot x + 0{,}0648 \cdot y = 3{,}16$ „		3,10	+0,06 „
$0{,}0164 \cdot x + 0{,}0124 \cdot y = 0{,}117$ „	$(N = 150 \rightarrow N = 800)$	0,113	+0,004 „
$0{,}0123 \cdot x + 0{,}0103 \cdot y = 0{,}083$ „	$(N = 200 \rightarrow N = 700)$	0,090	−0,007 „
$0{,}0131 \cdot x + 0{,}0105 \cdot y = 0{,}096$ „	$(N = 250 \rightarrow N = 800)$	0,093	+0,003 „

Die beste Lösung ist: $x = Q_1 = +3{,}05$, $y = Q_2 = 5{,}07$ kcal. Die Differenzen entsprechen ungefähr den Unsicherheiten der Messungen und der etwas umständlichen Rechnung.

Genauere Messungen der Wasserstoffionenkonzentration bei mehreren Temperaturen, der Neutralisations- und Verdünnungswärme sind erwünscht. Sie führen meines Erachtens weiter als Messungen des Leitvermögens und der Gefrierpunktserniedrigungen.

Zusammenfassung. Es wurde das Leitvermögen und nach der Indicatormethode die H'-Konzentration von Flußsäure in einem weiten Konzentrationsgebiet bei mehreren Temperaturen gemessen, ferner Neutralisationswärmen.

Unter der Annahme, daß nur H', F', HF_2' und HF in Lösung vorhanden sind, wird die Gleichgewichtskonstante $(H').(F')/(HF)$ zu 0,00032, und die Gleichgewichtskonstante $(F').(HF)/(HF_2')$ zu 0,0335 bei 20° abgeleitet. Die Wärmetönung der ersten Reaktion ist etwa + 3,05 kcal, die der zweiten etwa + 5,07 kcal. Die starke Hydratation des F'-Ions ist die Ursache der verhältnismäßig großen Wärmeentwicklung bei der Dissoziation von HF und HF_2'.

Ich danke allen, die mich bei der Untersuchung unterstützt haben, vor allem der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und meinen Helferinnen, Frl. U. Wolf und Frl. O. Fritz.

Thioharnstoff-Komplexsalze des Bleies und Thalliums;

von *C. Mahr.* (Mitbearbeitet von *Hertha Ohle.*)

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 23. August 1939.)

Wie in einer Reihe von Arbeiten gezeigt werden konnte[1]), haben einige Metall-Thioharnstoff-Komplexverbindungen Bedeutung für die analytische Bestimmung dieser Metalle. Bei der Durchsicht der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Thioharnstoff-Komplexsalze fiel auf, das trotz der Ähnlichkeit des Harnstoffes und des Thioharnstoffes in chemischer und physikalischer Beziehung die Zusammensetzung der Komplexsalze, die diese beiden Stoffe bilden, erhebliche Unterschiede aufweist. Während vom Harnstoff eine große Anzahl von Komplexverbindungen bekannt ist, in denen 6 Moleküle gebunden werden, sind bisher nur drei Salze mit 6 Thioharnstoffmolekülen beschrieben worden, nämlich ein $CsThi_6Cl$ ($Thi = CS(NH_2)_2$)[2]), ein $[OsThi_6]Cl_3OH$[3]) und ein $CaThi_6J_2$[4]). Dabei sollte man in Anbetracht der leichteren Polarisierbarkeit beim Thioharnstoff an sich eine stärkere Neigung zur Komplexbildung erwarten. Thioharnstoffkomplexsalze mit einer geringeren Anzahl von Thioharnstoffmolekülen als Liganden sind allerdings in großer Anzahl bekannt, und auch die Unterscheidung einzelner dieser Salze als Anlagerungs- oder Einlagerungsverbindungen im Sinne der Wernerschen Auffassung wurde durch Leitfähigkeitsmessungen[5]) sichergestellt.

Besonders schön sieht man diesen Unterschied an den Quecksilber-Thioharnstoff-chloriden, die als $[HgThi_2Cl_2]$ und $[HgThi_4]Cl_2$ zu formulieren

[1]) C. Mahr u. H. Ohle, Fr. **115**, 254 (1938), Z. a. Ch. **234**, 224 (1937); C. Mahr, Mikroch. **26**, 67.

[2]) A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, Z. a. Ch. **34**, 75 (1903).

[3]) L. Tschugajew, Z. a. Ch. **148**, 65 (1925).

[4]) F. R. Greenbaum, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **18**, 774.

[5]) u. a. A. Rosenheim u. V. J. Meyer, Z. a. Ch. **49**, 13 (1906).

sind. Die meisten anderen Thioharnstoff-Komplexe sind jedoch weniger beständig und in wässriger Lösung weitgehend in die Metall-aquo-Ionen und freien Thioharnstoff zerfallen. Sogar in den stark komplexen Kupfer(1)-Thioharnstoff-Salzen, die in thioharnstoffhaltiger Lösung nicht einmal mit Schwefelwasserstoff einen Sulfidniederschlag geben [1]), spaltet sich in verdünnter Lösung ein Thioharnstoff-Molekül ab und es entsteht das Ion $[CuThi_2H_2O]$ [2]). Dadurch wird das Bild der Thioharnstoff-Komlexsalze sehr mannigfaltig. Betrachtet man jedoch eine ganze Salzreihe, z. B. die Reihe der bis jetzt bekannten Zink-Thioharnstoffsalze

$Zn(SCN)_2Thi_2$ (I), $ZnCl_2Thi_2$ (II), $ZnSO_4Thi_3$ (III), $Zn(NO_3)_2Thi_4$ (IV),

so wird deren Zusammensetzung am besten wohl so dargestellt, daß man die Salze I—III als Anlagerungsverbindungen, das Salz IV jedoch als Einlagerungsverbindung ansieht. Zink ist also hier stets vierbindig [3]), nur besetzen in den Salzen I—III die Anionen je eine Koordinationsstelle. Der Unterschied gegen die sonst üblichen Komplexformeln für gelöste Ionen ist hier der, daß diese Formulierungen nur für die festen Salze gelten, denn, wie bereits erwähnt, liegen in wäßriger Lösung die Thioharnstoffkomplexe nicht mehr unverändert vor. [4]) Wenn auch für den Aufbau der festen Phase in Komplexverbindungen räumliche Verhältnisse mit maßgebend sind, so ist doch die Annahme einer über die reine Ionenbeziehung hinausgehende Bindungsweise zwischen Cl, SCN oder SO_4 und Zink, die zwischen NO_3 und Zink nicht vorhanden oder viel schwächer ist, durchaus mit den Erfahrungen bei anderen Komplexverbindungen und mit den Krystallstrukturverhältnissen [5]) in Einklang. Dabei werden nicht nur Dipol-, sondern auch Austauschkräfte auftreten. Auf Grund dieser Auffassung wird eine große Anzahl der Komplexsalze, die nur Thioharnstoff als Neutralteil enthalten, im Aufbau verständlich. Für das in diesem Falle vierbindige Cadmium gelten folgende Formeln: $[CdCl_2Thi_2]$, $[Cd(SCN)_2Thi_2]$, $[CdThi_3SO_4]$, beim vierbindigen Quecksilber ergibt sich: $[HgCl_2Thi_2]$, $[Hg(CN)_2Thi_2]$, $[Hg(SCN)_2Thi_2]$, $[HgThi_3SO_4]$, $[HgThi_4]Cl_2$. Vom sechsbindigen Chrom leitet sich ab: $[CrThi_3Cl_3]$, während vom sechsbindigen Wismut die Salze $[BiCl_3Thi_3]$ und $[BiOHThi_3](NO_3)_2$ bekannt sind.

Wegen ihrer analytischen Verwendbarkeit interessierten uns vor allem die Blei- und Thallium-Thioharnstoff-Komplex-

---

[1]) C. Mahr, Z. Ang. **50**, 412 (1937).

[2]) V. Kohlschütter, A. **349**, 232 (1906).

[3]) Bezeichnungen nach B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

[4]) Beim $ZnCl_2Thi_2$ wurde der vollständige Zerfall in wäßriger Lösung durch G. Walter, M. Adler und G. Reimer [M. **65**, 59 (1934)] nachgewiesen.

[5]) Vgl. z. B. W. Klemm, E. Clausen, H. Jacobi, Z. a. Ch. **200**, 367 (1931).

salze. Beim Blei könnte man auf Grund der Formel $PbCl_2Thi_2$ des Blei-Thioharnstoffchlorids das zweiwertige Blei hier als vierbindig ansehen. Die von uns zur quantitativen Abscheidung des Bleis benutzte und durch neue Analysen in ihrer Zusammensetzung sichergestellte Verbindung $2Pb(NO_3)_2 .11Thi$ paßt jedoch dann nicht in diese Reihe. Man könnte das Salz zweikernig als $[Thi_5PbThiPbThi_5](NO_3)_2$ mit sechsbindigem Blei auffassen, wodurch dann die Salze $PbCl_2.4Thi$ und $Pb(SCN)_2.4Thi$ ebenfalls mit sechsbindigem Blei als Anlagerungsverbindungen: $[PbCl_2Thi_4]$ zu formulieren wären. In diesem Fall war zu erwarten, daß man komplexe Bleisalze mit 6 Molekülen Thioharnstoff erhalten würde, wenn man von Salzen ausging, deren Anionen keine Neigung haben, über die reine Ionenbeziehung hinaus mit dem betr. Metallion in Bindungszwischenzustände einzutreten. Wir wählten daher das *Bleiperchlorat* und das *Bleichlorat*, dieses, um dem Einwand zu begegnen, daß das große Perchloration zur Steigerung der Koordinationszahl beigetragen habe.

Obwohl bisher zweiwertig-sechsbindiges Blei nur in dem von E. Wilke-Dörfurt und O. Schliephake[1]) hergestellten $[Pb(Antipyrin)_6](ClO_4)_2$ bekannt war (die bis zum Oktammin hergestellten Verbindungen mit NH_3 sind hier wohl nicht ohne weiteres vergleichbar), erhielten wir in der Tat sowohl das Bleichlorat wie das Bleiperchlorat mit 6 Molekülen Thioharnstoff, also in der Zusammensetzung $[PbThi_6](ClO_3)_2$ und $[PbThi_6](ClO_4)_2$.

Andere Metalle, bei denen die Bindung zwischen Metall und Thioharnstoff stärker ist und sich mehr dem Charakter von Durchdringungskomplexen nähern dürfte, haben gegenüber Thioharnstoff unabhängig vom Anion bevorzugt *eine* Koordinationszahl. Das ist z. B. der Fall bei allen Palladium- und Platinsalzen (Nitrat, Sulfat und Chlorid), die stets 4 Thioharnstoffmoleküle eingelagert enthalten. Ähnlich liegen auch die Verhältnisse beim *Thallium*. In Ergänzung zu den schon bekannten Salzen $TlThi_4Cl$, $TlThi_4NO_3$ und $Tl_2Thi_8CO_3$ stellten wir auch beim Thallium das Perchlorat und das

[1]) Z. a. Ch. **183**, 301 (1929).

Chlorat her. Die Formeln beider Salze ergaben sich erwartungsgemäß ebenfalls mit 4 Thioharnstoffmolekülen zu $[TlThi_4]ClO_4$ und $[TlThi_4]ClO_3$.

Darstellung und Analyse der neuen Thioharnstoff-Kompexsalze.

Zur Analyse wurden Blei und Thallium aus der wäßrigen Lösung als Chromat gefällt. Der Stickstoffgehalt dieser leicht verbrennbaren Salze wurde durch Halbmikroverbrennung nach Dumas bestimmt. Um den Schwefel der Thalliumsalze als Bariumsulfat auswägen zu können, wurde das Thalliumsalz in 2 n-Salzsäure gelöst und durch 5 Minuten langes Kochen mit Brom oxydiert. In den Bleisalzen war der Schwefel nicht in dieser Weise zu bestimmen, auch Destillationen im Bromstrom führten nicht zum Ziel. Übrigens geben auch Rosenheim und Mitarbeiter keine Schwefelwerte ihrer analysierten Bleisalze an. Nach Auffindung der an anderer Stelle[1]) beschriebenen Chromattitration mittels Thioharnstoff ergab sich jedoch ein einfacher Weg zur Bestimmung des Thioharnstoffgehaltes der Salze: Man verwendet zur Titration bekannter Chromatmengen eine wäßrige Lösung eingewogener Mengen der Bleithioharnstoffverbindung.

$Pb(ClO_4)_2 . 6Thi$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde Bleicarbonat in Überchlorsäure gelöst und die sehr konzentrierte, 20 Proc. freie Überchlorsäure enthaltende Lösung mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Thioharnstofflösung versetzt. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Salz in weißen, kompakten Krystallnadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Ber.	Pb 24,02	N 19,48	Thi 52,83
Gef.	„ 24,2, 24,5	„ 19,6, 19,65	„ 52,4, 52,5.

$Pb(ClO_3)_2 . 6Thi$. Wegen der reduzierenden Wirkung des Thioharnstoffes auf saure Chloratlösung muß in neutraler Lösung gearbeitet werden. Man löst deshalb Bleicarbonat in einer unzureichenden Menge Chlorsäure auf und versetzt die Lösung nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Bleicarbonates mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Thioharnstofflösung. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein schwach gelblicher, krystalliner Niederschlag aus, der in Wasser löslich ist.

Ber.	Pb 24,94	N 20,23
Gef.	„ 25,1, 25,25	„ 20,17, 20,10.

$TlClO_4 . 4Thi$. Überchlorsaure Thalliumsalzlösungen ergeben mit Thioharnstoff die sehr spezifische Fällung des Thallium-Thioharnstoffperchlorats. Der Niederschlag besteht aus feinen weißen Krystallnadeln, aus Wasser läßt sich das Salz unzersetzt umkrystallisieren.

---

[1]) C. Mahr und H. Ohle, Z. Ang. **52**, 238 (1939).

Ber.	Tl 33,60	S 21,09	N 18,42	Thi 50,05
Gef.	„ 33,9, 33,85	„ 20,8, 21,4	„ 18,6	„ 49,8

$TlClO_3$.4Thi. Es wurde eine wäßrige Thalliumacetatlösung mit dem gleichen Volumen 5 proc. Thioharnstofflösung versetzt, von einer event. ausfallenden Acetatverbindung abfiltriert, nochmals mit $^1/_{10}$ des Vol. Wasser verdünnt und die so erhaltene Lösung tropfenweise mit 20 proc. Natriumchloratlösung versetzt. Es fiel sofort ein weißer kristalliner Niederschlag aus.

Ber.	Tl 34,51	S 21,65	N 18,96
Gef.	„ 34,2, 34,1	„ 21,3	„ 18,8, 18,85

Zur Kenntnis der Chinonmethide;

von *K. Fries* und *E. Brandes.*

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 31. August 1939.)

Unsere Kenntnisse über die Chemie der von ortho- und para-Phenolalkoholen sich ableitenden, sogenannten Pseudophenolhaloide verdanken wir hauptsächlich K. v. Auwers und Th. Zincke. Von beiden ist dieses Gebiet so gründlich durchforscht worden, daß Wesentliches wohl kaum übersehen ist. Auch über den Reaktionsmechanismus der meisten Umwandlungen dieser äußerst reaktionsfähigen Verbindungen und die Rolle, welche dabei die zuerst von Zincke vermuteten und später auch gefundenen Chinonmethide (Methylenchinone) spielen, dürften Zweifel nicht mehr vorhanden sein[1]).

Was aber den beiden Forschern und auch dem einen von uns, den das Studium der o-Pseudophenolhaloide längere Zeit beschäftigte, nicht gelang, das war die Gewinnung eines Chinonmethids mit einer unsubstituierten Methylengruppe. Der eine von uns und auch Zincke haben wohl einmal geglaubt, solche einfachen Chinonmethide in Händen

[1]) Vgl. hierzu B. 62, A, 41 (1929).

zu haben. Pummerer[1]) konnte aber den Nachweis erbringen, daß es sich in diesen Fällen in Wahrheit um cyclische oder offene Chinoläther handelte; jene sind durch Zusammentritt zweier Moleküle Chinonmethid und diese von einem Molekül Chinonmethid und einem des ihm entsprechenden Phenols entstanden. Versuche, ein einfaches Chinonmethid zu fassen, hat der eine von uns von Zeit zu Zeit immer wieder unternommen. Ein Erfolg war diesen Bemühungen aber ebensowenig beschieden wie den früheren. Polymerisationsreaktionen und wahrscheinlich auch die stark dehydrierende Wirkung der einfachen Chinonmethide bewirken es, daß sie gleich nach ihrer Entstehung wieder verschwinden.

Über einen dieser mißlungenen Versuche soll hier berichtet werden, weil dabei Beobachtungen gemacht wurden, die uns mitteilenswert erscheinen.

Aus dem *3,5-Dimethyl-4-oxy-benzylalkohol*[2]) läßt sich mit Bromwasserstoff leicht ein der Formel I entsprechendes Pseudophenolbromid erhalten, das sich von anderen seinesgleichen durch seine große Neigung unterscheidet, unter dem Einfluß von Wasser, Alkoholen, Essigsäure und ähnlichen Reagenzien, infolge Zusammentritts zweier Moleküle unter Abspaltung von Methylenbromid, in das *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethan* (II) überzugehen. Die für Pseudophenolhaloide typischen Reaktionen, der Austausch des Halogens gegen die einwertigen Reste der Reagenzien, treten völlig in den Hintergrund. Auch bei der Einwirkung von Zinnchlorür–Eisessig läuft die Umwandlung in das Diphenylmethanderivat rascher als die Reduktion. Selbst beim Erwärmen mit indifferenten Lösungsmitteln tritt sie ein.

Wohl hat man bei anderen Pseudophenolhaloiden schon häufig dieselbe Reaktion beobachtet.[3]) Sie vollzieht sich in diesen Fällen aber nur unter dem Einfluß von Basen und auch dann meist nur schwierig. Wir zweifelten darum

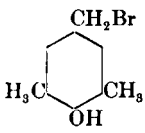
[1]) B. **47**, 2957 (1914); **52**, 1392 (1919).

[2]) Bamberger, B. **36**, 2037 (1903).

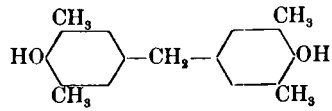
[3]) Z. B. v. Auwers, B. **36**, 1878 (1903); Fries u. Kann, A. **353**, 352 (1907).

zunächst daran, das Pseudophenolbromid I wirklich in Händen zu haben und vermuteten, statt seiner läge bereits ein labiles Derivat des Diphenylmethans vor. Aber der normale Verlauf der Acetylierung und die Entstehung von Mesitol bei der Destillation mit Zinkstaub zerstreuten unsere Zweifel.

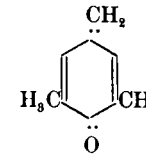
Auch bei der Acetylverbindung des Pseudophenolbromids I ist merkwürdigerweise die Neigung zur Bildung eines Diphenylmethanderivates noch stark ausgeprägt. So wird beim Erhitzen einer Lösung in Eisessig oder Essigsäureanhydrid mit Silberacetat nicht das Halogen gegen den Rest der Essigsäure ausgetauscht, sondern die Diacetylverbindung des Diphenylmethanderivates II gebildet.



I



II

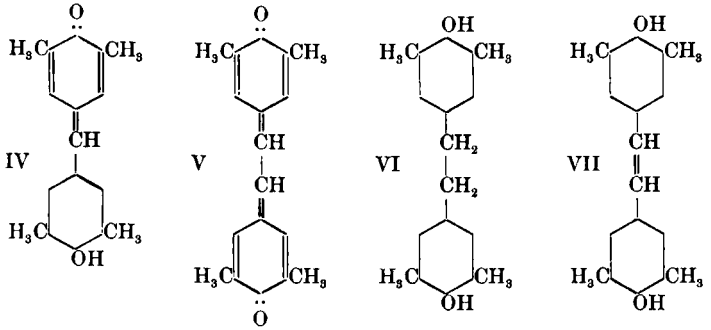


III

Zu interessanten Ergebnissen führte die Einwirkung von Natriumacetat auf die benzolische Lösung des Pseudophenolbromids I. Wir erhielten ein halogenfreies, orangefarbenes, gut krystallisierendes und sehr reaktionsfähiges Produkt und glaubten zunächst, das einfache Chinonmethid III in Händen zu haben. Bald zeigte es sich, daß dies ein Irrtum war. Das einheitlich aussehende Reaktionsprodukt war ein ziemlich leicht trennbares Gemisch dreier Verbindungen, des orangeroten, prächtig krystallisierenden (*3,5-Dimethyl-1,4-benzochinon*)-*1*-([*3',5'-dimethyl-4'-oxy-phenyl-1'*]-*methids*) (IV), des roten *3,5,3',5'-Tetramethyl-stilbenchinons-4,4'* (V) und des farblosen *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenyläthans* (VI).

Die Entstehung dieser drei Verbindungen läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Natriumacetat auf das Pseudophenolbromid I zwei Vorgänge nebeneinander laufen, einmal die Bildung des Diphenylmethanderivates II und weiterhin die des einfachen Chinonmethids III. Dieses wirkt nun auf jenes dehydrierend, wodurch einerseits das Chinonmethidgebilde IV und anderer-

seits das Dibenzylderivat VI entsteht, indem die Hydrierung des Chinonmethids so wie bei olefinischen Ketonen mit konjugierten Doppelbindungen verläuft[1]).



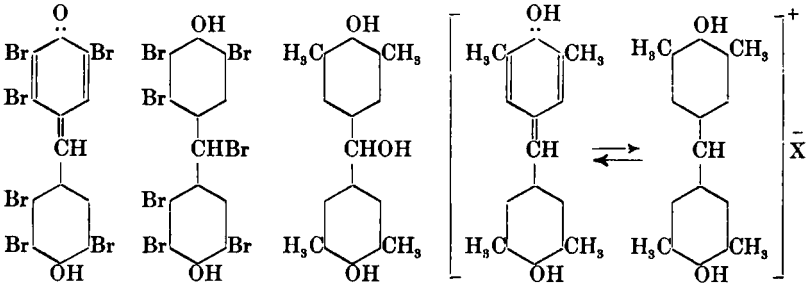
Das *Tetramethyl-stilbenchinon* (V) dürfte durch die dehydrierende Wirkung des Chinonmethids III auf das *Tetramethyl-p-dioxystilben* (VII) und dieses durch Polymerisation des Dimethyl-p-chinonmethids III entstanden sein. Man könnte auch daran denken, es sei durch Dehydrierung der Dibenzylverbindung VI gebildet worden. Das ist aber ganz unwahrscheinlich, denn diese Verbindung läßt sich nicht in einfacher Weise zum Stilbenchinon oxydieren, während die Verbindung VIII das sehr leicht tut; sie steht zu dem Stilbenchinon nicht nur formal, sondern auch tatsächlich in dem gleichen Verhältnis wie das Hydrochinon zum Chinon.

Das *(p-Oxy-phenyl)-chinonmethid* IV ähnelt stark einer von Zincke und Krügner[2]) beschriebenen analogen Verbindung, dem *2,3,5,2',3',5'-Hexabrom-[(1,4-benzochinon)-1-(4'-oxy-phenyl-1')-methid]* (VIII). Wie dieses bildet es violettblau gefärbte, schwer lösliche Alkalisalze; durch Reduktion geht es in das *Tetramethyl-p-dioxy-diphenylmethan* VI über. Die Addition von Wasser führt zu dem *Diphenylcarbinol-derivat* X, die von Essigsäure zu dessen Acetylverbindung (X, $=CHOCOCH_3$ statt $=CHOH$). Diese verhält sich wie die Pseudophenolhaloide, indem sie schon beim

[1]) Vgl. z. B. Ber. **35**, 968, 3089 (1902).
[2]) A. **330**, 61 (1903).

Verreiben mit Wasser, unter Abspaltung von Essigsäure, das Chinonmethid IV zurückliefert. Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Chinonmethid IV die Triacetylverbindung des Carbinols X.

In seinem Verhalten gegen Bromwasserstoff unterscheidet sich aber das halogenfreie Chinonmethid IV auffällig von der bromreichen Zinckeschen Verbindung VIII. Diese addiert den Halogenwasserstoff unter Bildung des farblosen *Heptabrom-pseudophenolbromids* IX; jenes hingegen bildet damit, ähnlich wie Benzaurin[1]), ein tief gefärbtes, prächtig krystallisierendes bromwasserstoffsaures Salz. Auch mit anderen starken Säuren entstehen solche stark farbige Salze, die relativ beständig sind, und deren Konstitution man nach den von Hantzsch, Dilthey und Wizinger entwickelten Anschauungen durch das Symbol XI ausdrücken kann.



In dem Zinckeschen Chinonmethid (VIII) ist der basenbildende Charakter infolge der Substitution durch die vielen Bromatome ausgelöscht.

Das schön krystallisierende, tiefrote *Tetramethyl-stilbenchinon* (V) verhält sich so wie früher beschriebene analoge Verbindungen[2]). Bei der Reduktion entsteht zunächst das *Tetramethyl-p-dioxy-stilben* (VII), aus dem durch Oxydation das Stilbenchinon zurückgebildet wird. Beim Erhitzen mit

[1]) R. Meyer u. Gerloff, B. **56**, 98 (1923).

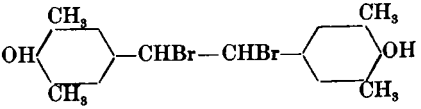
[2]) Zincke u. Fries, A. **325**, 19, 44, 67 (1902); Zincke u. Münch, A. **335**, 157 (1904).

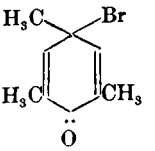
Alkoholen, Essigsäure oder Aceton und Wasser bilden sich farblose, alkalilösliche Additionsprodukte. Auch Bromwasserstoff wird leicht aufgenommen; das Reaktionsprodukt ist ein der Formel XII entsprechendes *Di-pseudophenolbromid, das mit* Basen und langsam auch schon mit Wasser in das Stilbenchinon zurückverwandelt wird.

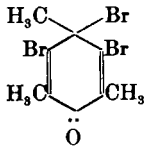
Das bei der Einwirkung von Natriumacetat auf das Pseudophenolbromid (I) in größter Menge auftretende farblose Reaktionsprodukt $C_{18}H_{22}O_2$ enthält zwei phenolische Hydroxylgruppen und verhält sich bei der Hydrierung wie eine gesättigte Verbindung. Da es aus einem *Dimethyl-p-oxy-benzylbromid* hervorgeht, kann es nur ein *p-Dioxydiphenyl-äthanderivat* sein. Wir halten es für unwahrscheinlich, daß es die unsymmetrische Verbindung ist und beschreiben es als *Tetramethyl-p-dioxy-(1,2-diphenyl-äthan)* (VI). Bewiesen ist die Richtigkeit unserer Auffassung aber noch nicht. Unsere Bemühungen, die Verbindung aus dem Acetylderivat des Pseudophenolbromids (I) mit Kupferpulver synthetisch darzustellen, scheiterten, weil die unter Abspaltung von Methylenbromid erfolgende Bildung der Diacetylverbindung des Diphenylmethanderivates (II) rascher vor sich geht als die gewünschte Reaktion.

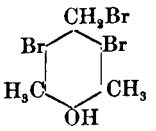
Wir haben versucht, das für unsere Untersuchung nötige Pseudophenolbromid (I), statt aus dem entsprechenden Carbinol, ausgehend vom Mesitol über das Ketobromid (XIII) zu gewinnen. Nach Beobachtungen des einen von uns[1]) führt bei der Darstellung von Pseudophenolbromiden aus Phenolhomologen durch Bromierung der Weg zu jenen über sogenannte Ketobromide, die thermisch oder mit starken Säuren in sie umgewandelt werden. Das gilt beispielsweise auch, wie wir fanden, für das von v. Auwers[1]) durch Bromierung des Mesitols gewonnene *Dibrom-dimethyl-pseudophenol-bromid* (XV)[2]). Bromiert man Dibrommesitol in der Weise, daß sich bildender Bromwasserstoff sofort abgefangen wird, so entsteht zuerst das Ketobromid (XIV), das unter den oben genannten Bedingungen in das isomere Pseudophenolhaloid (XV) übergeht.

[1]) A. **479**, 2 (1929). [2]) A. **302**, 79 (1898).

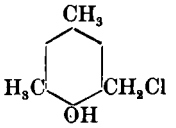
XII 

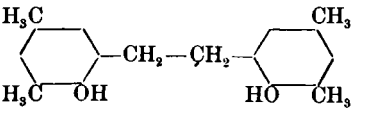
XIII 

XIV 

XV 

Das einfache Ketobromid (XIII), auf welches es uns ankam, konnten wir nicht festhalten, weil es zu reaktionsfähig ist. Daß es aber entsteht, wenn man die Eisessiglösung des Mesitols bei Gegenwart von Natriumacetat mit der nötigen Menge Brom versetzt, folgt einmal daraus, daß die frisch bereitete, freies Brom nicht enthaltende Lösung aus Jodkalium Jod freimacht, wobei Mesitol zurückgebildet wird. Weiterhin folgt es aus der Tatsache, daß bei der Destillation des mit Wasser gefällten öligen Reaktionsproduktes sich im Destillat das *Tetramethyl-p-dioxy-diphenylmethan* (II) vorfindet, das seine Entstehung zweifellos dem aus dem Ketobromid (XIII) durch Umlagerung gebildeten Pseudophenolbromid (I) verdankt. Daneben ließ sich aus dem Destillat noch eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$ gewinnen, die aber weder mit dem oben beschriebenen p-Dioxy-diphenyl-äthanderivat (VI), noch mit der isomeren o-Dioxyverbindung (XVII), deren Acetylderivat aus der Acetylverbindung des o-Pseudophenolchlorides (XVI)[1]) mit Kupferpulver hergestellt wurde[2]), identisch ist.

XVI 

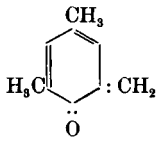
XVII 

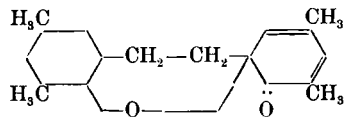
Wenn nicht Methylwanderungen eingetreten sind, was unwahrscheinlich ist, so muß ein unsymmetrisches Dioxydiphenyl-äthangebilde vorliegen.

[1]) Fries u. Kaiser, A. **358**, 335 (1907).

[2]) F. Struffmann, Dissertation Braunschweig 1925.

Interessant und merkwürdig ist zugleich der große Unterschied im chemischen Verhalten zwischen dem *para-* und dem *ortho-Pseudophenolbromid* (I) und (XVI) (Br statt Cl). Die dem Paraderivat eigentümliche, große Neigung zum Übergang in ein Diphenylmethanderivat fehlt der Orthoverbindung. Statt der verwickelten Reaktionen, die sich bei jenem unter dem Einfluß von Natriumacetat oder Soda abspielen, findet bei diesem nur Polymerisation des zunächst auftretenden, an der tiefgelben Farbe erkennbaren o-Chinonmethids (XVIII) zu der farblosen Verbindung $(C_9H_{10}O_3)_3$ statt[1]). Daß in dem zuerst erscheinenden gelben Reaktionsprodukt das Chinonmethid (XVIII) vorliegt und nicht bereits ein Polymerisationsprodukt von ihm — ein Vertreter der in anderen Fällen beobachteten, auch gelb gefärbten cyclischen Chinoläther[2]), dem die Formel XIX zukommen würde — ließ sich einwandfrei feststellen.

XVIII 

XIX 

Der Chinoläther (XIX) wurde aus dem *Tetramethyl-o,o-dioxy-diphenyläthan* (XVII) durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung gewonnen[3]). Er zeigt gar keine Neigung zur Polymerisation, ist vielmehr sehr beständig und kann darum kein Zwischenprodukt bei der Bildung des farblosen Polymerisationsproduktes sein. Durch Reduktion wird er in die Dioxyverbindung (XVII) zurückverwandelt.

Der eine von uns hat zusammen mit F. Struffmann versucht, die Konstitution des Polymerisationsproduktes $(C_9H_{10}O_3)_3$ aufzuklären. Gelungen ist es uns nicht. Da von uns diese Untersuchung nicht fortgeführt wird, berichten wir über einige Reaktionen und Umwandlungs-

[1]) Fries u. Kann, A. **353**, 335 (1907).

[2]) Pummerer u. Cherbuliez, B. **52**, 1932 (1919); Fries u. Kann, a. a. O.; S. Struffmann, a. a. O.

[3]) An diesem Teil der Untersuchung war Herr F. Struffmann beteiligt.

produkte, die für die Konstitutionsbestimmung wertvoll sein werden[1]). Das farblose polymere Chinonmethid wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zuerst gelb und dann gelbrot; scheinbar tritt Entpolymerisation ein. Löst man die Schmelze in Benzol, so krystallisiert die ursprüngliche farblose Verbindung aus.

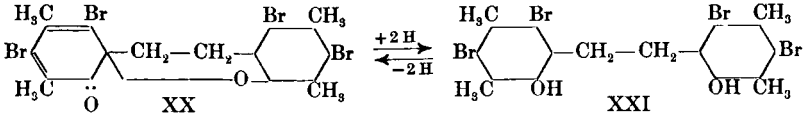
Eine Oxogruppe ließ sich in der alkaliunlöslichen Verbindung nicht erkennen. Bei der katalytischen Hydrierung nach der Methode von Skita wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Dagegen trat beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung Reduktion ein; $^1/_3$ des alkalilöslichen Reduktionsproduktes war Mesitol, der Rest ein Harz. In Lösung nimmt das Polymerisationsprodukt vier und bei 70° 6 Bromatome auf. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid bildet sich nach der Gleichung $C_{27}H_{30}O_3 + (CH_3.CO)_2O = C_{31}H_{36}O_6$, offenbar unter acetolytischer Spaltung einer Sauerstoffbrücke, eine Diacetylverbindung, die bei der Verseifung aber nicht, wie man erwarten sollte, in eine Verbindung $C_{27}H_{32}O_4$ übergeht, sondern in eine um 1 Molekül Wasser ärmere. Sie ist also mit dem farblosen polymeren Chinonmethid isomer, aber alkalilöslich und gelb. Bei der Acetylierung mit Anhydrid und Schwefelsäure wird die Diacetylverbindung zurückgebildet. Dagegen entsteht bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung der gelbe Monomethyläther $C_{28}H_{32}O_3$; diese Reaktion verläuft aber nicht einheitlich.

Anders als das *Dimethyl-o-pseudophenol-bromid* (XVI, Br statt Cl) reagiert merkwürdigerweise dessen 3,5-Dibromsubstitutionsprodukt mit Natriumacetat oder Soda. Es entsteht eine gelbe Verbindung, die Fries und Kann[2]) als *3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-1,2-chinonmethid* ansahen. Pummerer und Cherbuliez[3]) vermuten dagegen, daß in ihr ein innerer Chinoläther, der Formel XX entsprechend, vorliegt. Untersuchungen des einen von uns mit F. Struffmann[2]) bezeugen die Richtigkeit dieser Vermutung. Die fragliche Verbindung hat ein doppelt so großes Molekulargewicht wie das Chinonmethid und wird durch Zinkstaub in Eisessiglösung quantitativ in ein Reaktionsprodukt verwandelt, das sich mit dem aus *o,o'-Dioxy-dimesityl* (XVII) gewonnenen *Tetrabrom-o,o'-dioxy-dimesityl* (XXI) identisch erwies, und das durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung die Ausgangsverbindung zurückliefert.

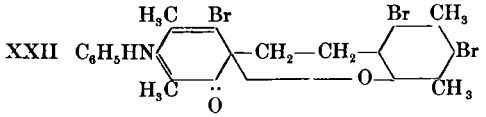
[1]) Mögliche Formeln sind in der Dissertation Struffmann, a. a. O., diskutiert.

[2]) a. a. O. [3]) B. **52**, 1392 (1919).

Daß in dieser ein chinoider Kern vorhanden ist, folgt aus dem Verhalten gegen Anilin; unter Austausch eines Bromatoms bildet sich eine der Formel XXII entsprechende gelbe Anilidoverbindung. In der gleichen Weise wirkt Phenylhydrazin ein unter Bildung eines roten Phenylhydrazids. Mit dem Oxosauerstoff reagiert es nicht, wahrscheinlich darum, weil ihn die Seitenketten blockieren.

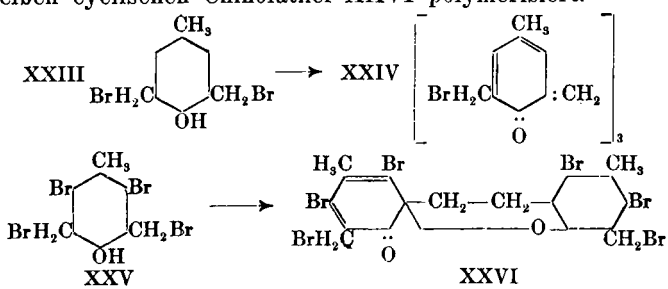


XX XXI



XXII

Es ist beachtenswert, daß zwischen dem *Di-(o-pseudophenolbromid)* (XXIII), das v. Auwers aus einem diesem entsprechenden Dicarbinol gewonnen hat[1]), und seinem kernbromierten Derivat XXV dieselben Unterschiede im Verhalten gegen Natriumacetat oder Soda bestehen wie zwischen dem einfachen *o-Pseudophenolbromid* (XVI, Br statt Cl) und seinem im Kern bromierten Derivat. Das aus der im Kern nicht substituierten Verbindung XXIII sich primär bildende Chinonmethid geht wieder in ein farbloses trimolekulares Polymerisationsprodukt XXIV über, während das aus der bromsubstituierten Verbindung XXV entstehende zu dem gelben cyclischen Chinoläther XXVI polymerisiert.



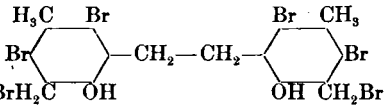
XXIII XXIV

XXV XXVI

[1]) B. **40**, 2524 u. 2532 (1907); Ullmann u. Brittner, B. **42**, 2540 (1909).

Durch energische Reduktion entsteht aus dem Chinoläther XXVI das *Tetrabrom-o,o'-dimesityl* (XX). Vollzieht man aber die Reduktion mit Bromwasserstoff, so macht sie nach der Umwandlung des chinoiden Kerns in einen aromatischen Halt. Der so erhaltenen Verbindung kommt die Formel XXVII zu.

Sie enthält 2 o-Pseudophenolhaloidgruppen und ist darum sehr reaktionsfähig; so bildet sich beispielsweise beim Erwärmen mit Methylalkohol leicht der alkalilösliche Dimethyläther XXVII (.CH_2OCH_3 statt .CH_2Br)[1]).

XXVII 

Die Acetylverbindung des Di-(o-pseudophenolbromids) (XXIII) oder des entsprechenden Chlorids liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure *Mesitol* in so guter Ausbeute, daß nach unseren Erfahrungen dieses Phenol sich auf diese Weise am besten darstellen läßt, besser und bequemer jedenfalls als aus Mesitylen.

Versuche.

2,6-Dimethyl-4-brommethyl-phenol (I) und Umwandlungsprodukte.

Der für die Darstellung dieser Verbindung nötige *3,5-Dimethyl-4-oxy-benzylalkohol* wurde nach den Angaben von Bamberger[2]) dargestellt. 4,6 g ($^3/_{100}$ Mol) dieses Alkohols werden in 50 ccm Benzol suspendiert. In die auf 50° erwärmte Flüssigkeit wird ein lebhafter Strom von Bromwasserstoff eingeleitet. Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedene Wassertröpfchen. Im Verlauf von 15 Minuten geht alles in Lösung, die Wassertröpfchen sammeln sich am Boden des Gefäßes. Nachdem Bromwasserstoff nicht mehr aufgenommen wird, läßt man die

[1]) Weitere Umwandlungsprodukte sind in der Dissertation E. Forth, Braunschweig 1925, beschrieben.

[2]) B. **36**, 2037 (1903).

Lösung noch etwa $^1/_2$ Stunde im verschlossenen Gefäß stehen, dann gießt man von den Wassertröpfchen ab und bläst das Benzol mit einem trocknen Luftstrom fort. Das hinterbleibende Pseudophenolbromid ist fast farblos. Man trocknet auf Ton und erhält so 5,5 g = 85 Proc. Rohprodukt, das zwischen 103—105° unter Braunfärbung und Zersetzung schmilzt. Das gewonnene Produkt ist sehr reaktionsfähig. Beim Liegen an der Luft färbt es sich schon nach 1 Tage zunächst rosa, dann rot und schließlich braun. Rein ließ sich die Verbindung nicht gewinnen, weil sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Methylenbromid aus 2 Molekülen das *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethan* bildet. Beim Umkrystallisieren, auch aus indifferenten Lösungsmitteln, geht diese Umwandlung beschleunigt vor sich. Selbst bei der frisch bereiteten Verbindung fanden wir darum den Bromgehalt 2,5 Proc. niedriger, als er sich für die Verbindung $C_9H_{11}BrO$ berechnet. Beständiger ist die *Acetyl*verbindung; sie ließ sich leicht reinigen.

Acetylverbindung. Sie wird mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter guter Kühlung dargestellt und ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin. Sie wird durch Umkrystallisieren aus Leichtbenzin gereinigt und krystallisiert in schönen zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 68—69°.

0,02198 g Subst.: 0,01590 g AgBr.

$C_{11}H_{13}BrO_2$ (257,0) Ber. Br 31,09 Gef. Br 30,79.

Wird das Pseudophenolbromid bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylalkohol oder Äthylalkohol, mit Wasser allein oder Aceton und Wasser, mit Natronlauge, mit Natriumäthylat oder mit Zinnchlorür–Eisessig behandelt, so entsteht in allen Fällen das *3,5,3',5-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethan.* Bei der Destillation mit Zinkstaub hingegen wird in guter Ausbeute das *Mesitol* gewonnen. Wir haben uns davon überzeugt, daß das *Tetramethyl-dioxy-diphenylmethan* hierbei nicht unter Bildung von Mesitol gespalten wird.

Sehr merkwürdig ist es, daß auch die Acetylverbindung des Pseudophenolbromids bei der Einwirkung von Zinkstaub

und Salzsäure in Acetonlösung oder von Zinkstaub, wasserfreiem Natriumacetat oder von Silberacetat auf die Lösung in Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung des *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethans* übergeht[1]). Selbst beim Erhitzen mit Kupferpulver in indifferenten Lösungsmitteln fand dieser Übergang statt und nicht, was wir hofften, die Bildung des Dibenzylderivates VI.

(3,5-Dimethyl-benzochinon-4,1)-1-[(3',5'-dimethyl-4'-oxy-phenyl)-methid] (IV).

8,6 g ($^4/_{100}$ Mol) *Pseudobromid* (I) werden in 100 ccm Benzol kalt gelöst. Dazu fügt man die Lösung von 10,9 g ($^8/_{100}$ Mol) krystallisiertes Natriumacetat in 100 ccm Wasser und schüttelt das Ganze $1\,^1/_2$ Stunden auf der Schüttelmaschine. Die benzolische Lösung färbt sich zunächst gelb und dann gelbrot; nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung orangeroter Flocken. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Benzol nach und trocknet auf Ton. Ausbeute 1,4 g Rohprodukt.

Bei einem weiteren Ansatz wurde vor Beginn des Schüttelns die Luft in der Flasche durch Stickstoff verdrängt, außerdem wurde das Natriumacetat in ausgekochtem Wasser gelöst. Das Ergebnis änderte sich dadurch nicht. Auch hier erhielt ich 1,4 g des orangeroten Produkts, das zwischen 160—185° schmilzt. Damit ist erwiesen, daß der Luftsauerstoff bei der Reaktion des Pseudobromids mit Natriumacetat keine Rolle spielen kann.

Das orangerote Rohprodukt wird so oft mit wenig Benzol ausgekocht, bis eine Probe des in Benzol schwer löslichen Rückstandes mit Alkalien keine oder nur noch eine ganz schwache Violettfärbung gibt. Aus den vereinigten Benzolauszügen krystallisiert ein Gemisch von orangeroten, gefiederten und violettroten, derben Krystallen. Eine Trennung der in diesem Gemisch vorliegenden beiden Verbindungen gelingt leicht. Man braucht den Benzolauszug nur noch einmal vorsichtig zu erwärmen, bis die leichter löslichen, orangeroten Krystalle in Lösung gegangen sind. Bei einiger Vorsicht läßt es sich verhindern,

[1]) Die einzelnen Versuche sind in der Dissertation Brandes, Braunschweig 1939, beschrieben.

daß auch die violetten Krystalle, die sich erst beim längeren Kochen vollständig lösen, in Lösung gehen. Wenn mit der Lupe gefiederte Krystalle nicht mehr zu entdecken sind, gießt man vom Rückstand ab. Aus dem Abguß krystallisiert ein schon sehr reines Produkt aus, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol scharf bei 172—173° schmilzt. Ausbeute 0,8 g.

Das Produkt ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, in der Wärme leicht in Benzol, schwerer in Schwer- und Leichtbenzin.

0,01799, 0,01831 g Subst.: 0,0529, 0,0537 g CO_2, 0,0111, 0,0113 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$ (254,1)	Ber.	C 80,27	H 7,14
	Gef.	„ 80,20, 79,99	„ 6,90, 6,91.

Mit verdünnter Natronlauge erhält man aus dem Chinonmethid ein blau gefärbtes Salz, das sich in Wasser violett löst. Die Farbe der verdünnten Lösung verschwindet nur langsam, schnell dagegen entfärbt sich die Lösung bei Zusatz von konz. Natronlauge. Wie später gezeigt wird, bildet sich dabei das Carbinol X.

3,5,3',5'-Tetramethyl-stilbenchinon-4,4' (V).

Der bei der Gewinnung der vorher beschriebenen Verbindung verbleibende, in Benzol schwer lösliche Rückstand wird, um ihn von alkalilöslichen Beimengungen zu befreien, mit 10 ccm 2n-Natronlauge digeriert. Man saugt ab und wäscht mit heißem Wasser nach, bis das zuerst violettrote Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand schmilzt roh zwischen 205—210°. Ausbeute 0,4 g.

In fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das so gewonnene Chinon schwer löslich. Nur Pyridin und Chloroform lösen es in der Hitze einigermaßen. Merkwürdigerweise erhält man beim Umkrystallisieren aus Pyridin ein anderes Produkt als aus Chloroform. Aus Pyridin krystallisiert die Verbindung in tiefviolett gefärbten Stäbchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt haben. Bei 220—230° färben sie sich zunächst braun, dann schwarz und erst bei 330° ist das Produkt vollständig geschmolzen. Aus Chloroform erhält man ebenfalls kleine, stäbchenförmige Krystalle, die aber nicht so tief gefärbt sind wie die aus Pyridin. Sie schmelzen scharf bei 215°. Da es möglich war, daß das Chloroformprodukt Wasser oder Chloroform enthielt, wurde eine Probe längere Zeit auf 180° erhitzt. Eine Änderung des Schmelzpunktes war aber nicht festzustellen. Durch

Umkrystallisieren aus Pyridin läßt sich das tiefer schmelzende Produkt leicht in das höher schmelzende umwandeln, nicht aber kann man durch Umkrystallisieren aus Chloroform das hochschmelzende, tief violett gefärbte Produkt in das schwächer gefärbte, bei 215° schmelzende Chinon zurückverwandeln. Die Reaktionen der beiden Verbindungen verlaufen völlig gleichartig. Nur die Analysen der aus Pyridin umkrystallisierten Verbindungen gaben Werte, die mit denen der Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ harmonieren. Die Analysen der aus Chloroform umkrystallisierten, tiefer schmelzenden Verbindung deuten darauf hin, daß 4 Moleküle der Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ 1 Mol Wasser binden.

a) Analyse des aus Pyridin umkrystallisierten Produktes:

0,02388, 0,004853 g Subst.: 0,0715, 0,001435 g CO_2, 0,0122, 0,00291 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,1)	Ber.	C 18,16	H 6,82
	Gef.	„ 81,54, 81,12	„ 6,79, 671.

b) Analyse des aus Chloroform umkrystallisierten Produktes:

0,02022, 0,02004 g Subst.: 0,0590, 0,0584 g CO_2, 0,0128, 0,0122 g H_2O.

$(C_{18}H_{18}O_2)_4 . H_2O$	Ber.	C 79,83	H 7,07
	Gef.	„ 79,58, 79,48	„ 7,08, 7,09.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-α,β-diphenyläthan (VI).

Beim Schütteln des *2,6-Dimethyl-4-brommethyl-phenols* mit Natriumacetat in benzolischer Lösung in der oben beschriebenen Weise gewinnt man neben dem orangeroten Niederschlag, aus dem die vorher beschriebenen Verbindungen gewonnen werden, noch ein in Benzol lösliches Reaktionsprodukt. Beim Eindunsten der benzolischen Mutterlauge hinterbleibt ein gelbbrauner, klebriger Rückstand, der beim Trocknen auf Ton allmählich fest wird. Aus 8,6 g Pseudobromid gewinnt man 3,5 g Rohprodukt, das zwischen 125 bis 135° schmilzt. Das Rohprodukt ist in Alkalien glatt löslich und wird dabei nur ganz schwach violett gefärbt, kann also von der Verbindung $C_{17}H_{18}O_2$ nur noch sehr wenig enthalten. Zur Reinigung krystallisiert man einmal aus wenig Eisessig und dann mehrmals aus Benzol um.

Die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, in der Wärme leicht in Benzol, schwerer in Benzin. Aus Schwerbenzin oder aus Benzol erhält man farblose, derbe Krystallnadeln, die scharf bei 166—167° schmelzen.

0,02159, 0,02169 g Subst.: 0,0630, 0,0631 g CO_2, 0,0157, 0,0153 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270,2)	Ber.	C 79,96	H 8,21
	Gef.	„ 79,58, 79,72	„ 8,12, 7,89.

Diacetylverbindung. Wird mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin. Aus Schwerbenzin erhält man lange, gefiederte Spieße, die scharf bei 150—151° schmelzen.

0,02044 g Subst.: 0,0596 g CO_2, 0,0141 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_4$ (354,2) Ber. C 74,53 H 7,40 Gef. C 74,59 H 7,39.

Die Verseifung mit Alkohol und Natronlauge führt zur ursprünglichen Dioxyverbindung vom Schmelzp. 166°.

Umwandlungsprodukte des 3,5,3',5'-Tetramethyl-stilben-chinons-4,4' (V).

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxystilben (VII).

0,5 g des aus Chloroform oder des aus Pyridin umkrystallisierten Stilbenchinons werden in 10 ccm Eisessig suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und fügt in kleinen Portionen 1 g Zinkstaub zu. Das Produkt färbt sich zunächst gelb und wird dann vollkommen farblos. Wenn alles farblos in Lösung gegangen ist, läßt man abkühlen, filtriert vom Rückstand ab und gießt in Wasser.

Das Reduktionsprodukt ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin. Aus Schwerbenzin umkrystallisiert, schmilzt es scharf bei 239—240°. Es löst sich farblos in Alkalien. Jedoch färbt sich die Lösung schon nach kurzem Stehen gelb, gelbrot und schließlich schmutzigbraun.

0,004677 g Subst.: 0,013705 g CO_2, 0,00315 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,2) Ber. C 80,55 H 7,52 Gef. C 79,92 H 7,54.

Eine Probe des Reduktionsproduktes wurde in Alkohol gelöst und mit Salpetersäure versetzt. Nach kurzem Kochen färbte sich die Lösung rot, und es begann die Abscheidung roter Flocken. Das Oxydationsprodukt hatte nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform den Schmelzp. 214—215° und war mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Diacetylverbindung. Sie wurde mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung

von $^1/_4$ Teilen Eisessig und $^3/_4$ Teilen Schwerbenzin erhält man feine, glänzende Krystallstäbchen, die bei 237—238° schmelzen.

0,02210 g Subst.: 0,0608 g CO_2, 0,0137 g H_2O.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352,2) Ber. C 74,96 H 6,82 Gef. C 75,03 H 6,92.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-1,2-dibromäthan (XII).

0,1 g des aus Chloroform oder aus Pyridin umkrystallisierten *Dichinonmethids* werden in 10 ccm Benzol suspendiert. Man leitet ohne zu kühlen einen kräftigen Strom von Bromwasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit verschwindet das rote Chinonmethid und an seine Stelle tritt eine schwach gelb gefärbte Substanz. Ausbeute 0,15 g.

Das Rohprodukt schmilzt bei 176° unter Schwarzfärbung und Zersetzung. Es ist schwer löslich in Leichtbenzin, Schwerbenzin, Benzol, etwas leichter löslich in Eisessig. Beim Erhitzen in Lösungsmitteln, auch indifferenten, wird das Produkt unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt, ein Umkrystallisieren war darum nicht möglich. Zur Analyse wurde das Rohprodukt verwandt.

0,02018, 0,01937 g Subst.: 0,01786, 0,01706 g AgBr.

$C_{18}H_{20}O_2Br_2$ (427,99) Ber. Br 37,35 Gef. Br 37,58, 37,48.

Eine Probe des Bromids wurde mit verdünnter Natronlauge angerieben. Es färbte sich zunächst gelbrot, dann rot. Das gebildete, rote Reaktionsprodukt wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Es hatte den Schmelzp. 214—215° und erwies sich als identisch mit dem Tetramethyl-stilbenchinon. Auch Wasser, Pyridin, Alkohol wirkten ähnlich wie Alkali. Beim Kochen mit Alkohol entsteht ein farbloses, alkalilösliches Reaktionsprodukt. Das Bromid zeigte also die Eigenschaften eines Pseudophenolbromids.

Umwandlungen des (3,5-Dimethyl-benzochinon-4,1)-1-[(3',5'-dimethyl-4-oxy-phenyl)-methids] (IV).

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethan (II).

0,2 g des bei 172—173° schmelzenden *orangeroten Chinonmethids* werden in 10 ccm Eisessig gelöst, allmählich 0,5 g Zinkstaub hinzugegeben und das Ganze zum Sieden erhitzt. Die zuerst rotbraune Lösung wird allmählich farblos. Man gießt nach dem Abfiltrieren vom Rückstand in 100 ccm Wasser. Zur Beschleunigung der Abscheidung fügt man einige Tropfen Salzsäure zu und saugt nach $^1/_2$-tägigem Stehen

ab. Das farblose Reduktionsprodukt ist alkalilöslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin schmilzt es bei 175° und gibt mit dem bei 175° schmelzenden *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethan*[1]) keine Schmelzpunktsdepression.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenyl-carbinolacetat (X, :CHOCOCH$_3$ statt :CHOH).

0,3 g *Chinonmethid* werden mit 2 ccm Eisessig 10 Minuten gekocht. Die Lösung ist zunächst tiefrot, allmählich verschwindet die rote Farbe, und wenn die Lösung vollkommen farblos geworden ist, läßt man abkühlen. Das Reaktionsprodukt krystallisiert in schwach gelbgefärbten, derben Krystallen. Ausbeute 0,3 g.

Alkohol, Aceton, Eisessig lösen das Produkt leicht, schwerer Benzol, schwer Benzin. Krystallisiert man aus Benzol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig um, so erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle, die unter Zersetzung zwischen 155—160° schmelzen.

0,02065, 0,02086 mg Subst.: 0,0547, 0,0553 g CO_2, 0,0132, 0,0128 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_4$ (314,2) Ber. C 72,52 H 7,06
Gef. „ 72,20, 72,30 „ 7,15, 6,87.

Schon beim Anreiben mit Wasser färbt sich das Essigsäureadditionsprodukt zunächst gelbrot und dann orangerot. Das Chinonmethidderivat vom Schmelzp. 172—173° ist zurückgebildet worden.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diacetoxy-diphenyl-carbinolacetat (Triacetylverbindung von X).

0,2 g *Chinonmethid* werden unter Erwärmen in 10 ccm Anhydrid gelöst. Man kühlt ab und fügt einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Aus der dunkelroten Lösung fällt zunächst ein tiefrot gefärbter, voluminöser Niederschlag aus, der allmählich farblos in Lösung geht. Die farblose Lösung wird in 100 ccm Wasser gegossen. Der zunächst ölig ausgeschiedene Niederschlag wird bald fest und schmilzt roh bei 129—132°. Ausbeute 0,3 g. Die Triacetylverbindung ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol, schwerer in Benzin. Zur Reinigung krystallisiert man aus einer Mischung von Benzol und Benzin um und erhält farblose, sehr feine Nädelchen, die bei 139—140° schmelzen.

0,02045 g Subst.: 0,0520 g CO_2, 0,0121 g H_2O.

$C_{25}H_{26}O_6$ (398,20) Ber. C 69,31 H 6,58 Gef. C 69,35 H 6,62.

[1]) v. Auwers, A. **356**, 124 (1907).

Gegen Alkalien ist die Triacetylverbindung erheblich beständiger als das vorher beschriebene Carbinolacetat.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylcarbinol (X).

0,1 g des Chinonmethids vom Schmelzp. 172—173° werden kalt in 5 ccm Aceton gelöst. Zu der orangeroten Lösung fügt man auf einmal 3 ccm Wasser. Die Farbe der Lösung wird dabei dunkler. Es fällt aber nichts mehr aus. Im Laufe eines Tages fügt man nun tropfenweise mehr Wasser zu, achtet aber dabei darauf, daß keine Fällung eintritt. Die rote Farbe der Lösung wird allmählich heller, und wenn sie nur noch schwach gelb ist, gießt man in das 3-fache Volumen Wasser. Beim Anreiben krystallisiert eine fast farblose Verbindung aus.

Sie ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, in der Hitze ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem Benzol und Benzin. Aus Benzol erhält man vollkommen farblose, gefiederte Krystalle, die bei 156—158° unter Rotfärbung und Zersetzung schmelzen.

0,02121, 0,02169 g Subst.: 0,0581, 0,0595 g CO_2, 0,0135, 0,0145 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272,2)	Ber. C 74,96	H 7,41
	Gef. „ 74,71, 74,82	„ 7,14, 7,31.

Beim Anreiben mit Alkali färbt sich das Carbinol violett, die violette Farbe verschwindet aber nach kurzer Zeit. Auch mit verdünnter Natronlauge ließ sich das Carbinol gewinnen:

0,1 g *Chinonmethid* werden im Reagenzglas mit 5 ccm Wasser gut verrieben. Unter kräftigem Durcharbeiten fügt man allmählich 10 ccm Natronlauge zu. Das Chinon geht allmählich mit tiefvioletter Farbe in Lösung und nach einiger Zeit wird die Lösung farblos. Gießt man nun die Lösung unter Rühren in 15 ccm verdünnte Salzsäure oder fügt zu der farblosen Lösung verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaktion, dann erhält man ein schönes, farbloses Reaktionsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 156—158° (unter Zers.) schmilzt. Gießt man jedoch nicht in die Salzsäure, sondern gibt umgekehrt die Salzsäure zu der farblosen, alkalischen Lösung, dann erhält man ein orangefarbenes Produkt. Das Chinonmethid ist teilweise zurückgebildet worden. Eine Probe des Carbinols wurde mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure acetyliert. Wie bei der Acetylierung des Chinonmethids vom Schmelzp. 172—173° konnte man auch hier zunächst das Auftreten eines voluminösen, roten Niederschlages beobachten, der allmählich verschwand. Die durch Fällen mit Wasser gewonnene Acetylverbindung war identisch mit dem *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diacetoxy-diphenyl-carbinolacetat.*

Verbindung $C_{17}H_{19}O_2Br.H_2O$ (XI).

0,2 g *Chinonmethid* werden in 10 ccm Eisessig kalt gelöst. In die Lösung leitet man Bromwasserstoff in lebhaftem Strom ein. Die tiefrote Lösung färbt sich zunächst violett, und bald beginnt die Abscheidung tiefviolett gefärbter, feiner Nadeln. Die Lösung erwärmt sich dabei stark. Man leitet ohne zu kühlen ein, bis alles zu einem dickem Krystallbrei erstarrt ist. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen im verschlossenen Gefäß saugt man ab und erhält 0,3 g Rohprodukt, das zwischen 245 und 248° (unter Zers.) schmilzt.

Das Produkt ist in Benzol und Benzin schwer löslich, in Aceton und Eisessig löst es sich in der Wärme glatt. Beim Erhitzen wird Bromwasserstoff abgespalten. Das Umkrystallisieren ist darum mit großen Verlusten verbunden. Aus Eisessig erhält man wunderschöne, tief blauviolette Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Schmelzp. 253—255°.

0,0200, 0,02270 g Subst.: 0,0424, 0,0480 g CO_2, 0,0108, 0,0123 g H_2O. — 0,02067, 0,02294 g Subst.: 0,1084, 0,01213 g AgBr.

$C_{17}H_{21}O_3Br$ (353,1)	Ber. C 57,77	H 5,99	Br 22,63
	Gef. „ 57,82, 57,67	„ 5,90, 6,06	„ 22,32, 22,50.

Eine Probe des Rohproduktes wurde mit Wasser angerieben. Es wurde das Ausgangsprodukt zurückgebildet. Beim Behandeln mit Alkali dagegen erhielt ich eine violette Lösung, die bald farblos wurde. Eine weitere Probe wurde in der 5-fachen Menge Anhydrid gelöst und mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. Die tiefviolette Farbe der Lösung verschwand allmählich. Die farblose Lösung wurde in Wasser gegossen. Das so gewonnene Produkt war identisch mit dem *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diacetoxy-diphenyl-carbinolacetat.* Wurde die Verbindung $C_{17}H_{21}O_3Br$ i. V. längere Zeit auf 100° erhitzt, dann veränderte sie sich nicht. Wurde sie dagegen auf etwa 180° erhitzt, dann verlor sie an Gewicht. Es wurde aber nicht nur Wasser, sondern auch Bromwasserstoff abgespalten.

Ketobromide aus Mesitol und ihre Umwandlungsprodukte.

1,3,5-Trimethyl-1-brom-4-oxo-1,4-benzoldihydrid (XIII).

4,1 g Mesitol (0,03 Mol) wurden in 41 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 5 g krystallisiertem Natriumacetat in 20 ccm Wasser gemischt. Zur auf − 3° abgekühlten Mischung wurde die ebenfalls gekühlte Lösung von 4,8 g Brom (0,03 Mol) in 10 ccm Eisessig gefügt. Das Halogen wurde sofort gebunden, und am Schluß war die Lösung farblos. Nach einiger Zeit wurde sie braun. In der Einleitung ist

angegeben, aus welchen Gründen man berechtigt ist anzunehmen, daß in der farblosen Lösung das oben genannte Ketobromid XIII vorhanden war. Reduzierte man die Lösung sofort mit Zinkstaub, so erhielt man Mesitol zurück. Versetzte man sie mit einer gesättigten Lösung von Kaliumjodid in Wasser, so wurde Jod in Freiheit gesetzt. Bei der Titration mit Thiosulfat wurden 190 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung verbraucht. Danach waren bereits $^2/_3$ des Ketobromids, trotz raschen Arbeitens, umgewandelt, zunächst vermutlich in das Pseudophenolbromid I, das aus Kaliumjodid kein Jod frei macht.

Nach längerem Stehen der Lösung wurde bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure kein Mesitol mehr erhalten, sondern eine farblose, lichtempfindliche Verbindung, die bei der Acetylierung in das Diacetylderivat einer lichtunempfindlichen, gelblich gefärbten, gut krystallisierenden Verbindung $C_{18}H_{20}O_3$ vom Schmelzp. 186° übergeht[1]).

Wurde die frisch bereitete Lösung des Bromierungsproduktes des Mesitols mit Eiswasser versetzt, so schied sich ein gelbes Öl ab, das nicht fest wurde. Nach dem Trocknen seiner Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde es i. V. der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die ursprünglichen Reaktionsprodukte zweifellos teilweise Zersetzung erleiden. Der Vorlauf war ein dünnflüssiges Öl, das im wesentlichen aus Mesitol bestand, das sich vor der Destillation nicht nachweisen läßt. Die Hauptmenge ging zwischen 220 und 230°/15 über und erstarrt beim Abkühlen zu einem Lack, aus dem wir keine charakteristische Verbindung herausholen konnten. Das gelang uns erst nach der Acetylierung des Destillationsproduktes mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzin (100—110°) unter Tierkohlezusatz, wurde das Acetylierungsprodukt farblos. Nach sorgfältiger fraktionierter Krystallisation aus demselben Lösungsmittel erhielten wir zwei reine Verbindungen, eine schwerer lösliche, in derben prismatischen Gebilden herauskommende, mit dem Schmelzp. 133° und eine etwas leichter lösliche, in feinen Nadeln krystallisierende, vom Schmelzp. 142°. Diese, in größter Menge auftretende, erwies sich als die Diacetylverbindung des *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxy-diphenylmethans* (II), von dem wir wissen, daß es ein Produkt der thermischen Zersetzung des Pseudophenolbromids I ist.

Das tiefer schmelzende Acetylierungsprodukt ist das Diacetylderivat einer Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$.

Diacetylverbindung $C_{22}H_{26}O_4$. Schmelzp. 133°.

0,02107, 0,02063 g Subst.: 0,0576, 0,0563 g CO_2, 0,0144, 0,0139 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_4$ (354,2)	Ber.	C 74,53	H 7,40
	Gef.	C 74,55, 74,43	H 7,65, 754.

[1]) Näheres hierüber und die analytischen Daten findet man in der Dissertation Brandes, Braunschweig 1939.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Rast zu niedrig (285) gefunden.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$. Die Verseifung der Diacetylverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit Natronlauge vorgenommen. Das Verseifungsprodukt krystallisiert aus Schwerbenzin in stäbchenförmigen Gebilden. Schmelzp. 153°.

0,02221, 0,02192 g Subst.: 0,0650, 0,0642 g CO_2, 0,0164, 0,0158 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270,2)	Ber.	C 79,96	H 8,21
	Gef.	C 79,82, 79,88	H 8,26, 8,07.

Im allgemeinen Teil ist die Konstitution der Verbindung erörtert.

1,3,5-Trimethyl-1,2,6-tribrom-4-oxo-1,4-benzoldihydrid (XIV).

Zu einer Lösung von 5,88 g (0,02 Mol) Dibrommesitol[1]) und 3,5 g kryst. Natriumacetat in 100 ccm Eisessig läßt man unter Kühlung eine Lösung von 3,6 g Brom (0,02 Mol) in 8 ccm Eisessig tropfen. Die hellgelbe Lösung gießt man unter Rühren in 500 ccm Eiswasser. Das sich zunächst amorph abscheidende Ketobromid wird bald krystallin. Nach $^1/_4$ Stunde saugt man es ab, trocknet es auf Ton und krystallisiert es aus Petroläther um. Derbe, gelbe Krystalle, die unter Zersetzung zwischen 80 und 84° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich.

0,02920 g Subst.: 0,4411 g AgBr

$C_9H_9OBr_3$ (372,8) Ber. Br 64,31 Gef. Br 64,29.

Das Ketobromid ist in Alkali unlöslich. Aus Kaliumjodid macht es Jod frei. Bei der Reduktion seiner Eisessiglösung mit Zinkstaub und Salzsäure erhält man Dibrom-mesitol.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur lagert es sich langsam in das isomere *Dibrom-dimethyl-p-pseudophenolbromid* (XV) um, rasch beim Erwärmen Erhitzt man es auf dem Wasserbad, so schmilzt es zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die bald dunkelbraun wird. Dann tritt eine sehr heftige Reaktion ein, wobei infolge von Nebenreaktionen Brom und auch Bromwasserstoff frei werden. Das Reaktionsprodukt ist im wesentlichen das Pseudophenolbromid XV. Aus Eisessig krystallisiert es in Nadeln, die bei 146° schmelzen. Mit dem nach v. Auwers[2]) dargestellten *Pseudophenolbromid* des *Dibrom-mesitols* ist es identisch.

Mit aromatischen Aminen reagiert das Ketobromid XIV unter Bildung von *Chinaminen*[3]), über die wir im folgenden kurz berichten.

1,3,5-Trimethyl-1-anilido-2,6-dibrom-4-oxo-1,4-benzoldihydrid (a).

3,74 g (0,01 Mol) rohes Ketobromid und 1,64 g kryst. Natriumacetat wurden in 10 ccm Alkohol suspendiert bzw. gelöst und die Flüssig-

[1]) A. **195**, 271 (1879).

[2]) Vgl. a. a. O.

[3]) A. **462**, 1 (1928).

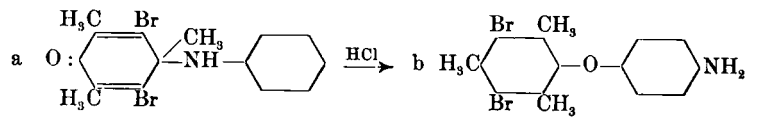
keit auf 0° abgekühlt. Dann fügt man eine ebenfalls gekühlte Lösung von 0,95 g Anilin (0,01 Mol) in 5 ccm Alkohol in einem Schuß hinzu. Die Lösung färbt sich braun und die Temperatur steigt schnell auf 20°. Bei andauerndem Rühren geht alles Ketobromid in Lösung. Noch ehe aber die letzten Krystalle davon verschwunden sind, beginnt die Ausscheidung des Chinamins in gelben Nadeln. Man rührt so lange, bis die Krystallisation einheitlich geworden ist, fügt 2 ccm Wasser hinzu, kühlt, saugt dann ab und wäscht mit verdünnten Alkohol nach. Ausbeute 75 Proz. der Theorie.

Chinamin ist leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin. In Alkali ist es unlöslich. Aus Benzin krystallisiert es in orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 136°.

5,473 mg Subst.: 0,1754 ccm N (761 mm, 21°)

$C_{15}H_{15}ONBr_2$ (384,9) Ber. N 3,64 Gef. N 3,73.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird das Chinamin (a) in ein Derivat des Diphenyläthers (b) umgelagert. Das analoge o-Toluidoderivat verhält sich genau so, während die p-Toluidoverbindung eine Spaltung in Dibrommesitol und wahrscheinlich Chlor-p-toluidin erleidet[1]). Die von dem einen von uns festgestellten Gesetzmäßigkeiten[2]), das Verhalten der Chinamine gegen Säuren betreffend, werden durch diese neuen Beobachtungen gestützt.



2,4,6-Trimethyl-3,5-dibrom-4-amino-diphenyläther (b).

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1 Tl. Chinamin in 10 Tln. Eisessig fügt man unter Kühlen und Rühren tropfenweise 2 Tl. konz. Salzsäure. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung silberglänzender Kryställchen, in denen das Chlorhydrat des Amins vorliegt, das sich sowohl aus Eisessig als auch aus Pyridin umkrystallisieren läßt. Schmelzp.: 298°. Ausbeute 91 Proz. der Theorie.

Zur Gewinnung der freien Base muß man das Salz einige Zeit mit Alkohol und Natronlauge erwärmen. Das Amin ist in Aceton und Eisessig leicht löslich, mittelmäßig

[1]) Näheres Dissert. Brandes, a. a. O.

[2]) A. **509**, 23 (1934).

in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. In Alkali ist die Verbindung unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen, derben Krystallen. Schmelzp.: 153°.

0,02498 g Subst.: 0,0430 g CO_2 0,0094 g H_2O. — 5,529 mg Subst.: 0,1735 ccm N (760 mm, 21°). — 0,02961 g Subst.: 0,02883 g AgBr.

$C_{15}H_{15}ONBr_2$ (385)	Ber.	C 46,76	H 3,93	N 3,64	Br 41,52
	Gef.	C 46,95	H 4,21	N 3,64	Br 41,43.

Daß ein primäres Amin vorliegt folgt daraus, daß die Verbindung sich diazotieren läßt.

Acetylverbindung. Schmelzp. 233° (Ber. N 3,16 Gef. N 3,30).

Umwandlungen der o-Pseudophenolhaloide des Mesitols (mit F. Struffmann).

2-Brommethyl-4,6-dimethyl-phenol (XVI, Br statt Cl).

5 g *2-Oxymethyl-4,6-dimethyl-phenol* wurden in 20 ccm trocknem Benzol gelöst, etwas Calciumchlorid hinzugesetzt und so lange Bromwasserstoff eingeleitet, bis die zunächst sich trübende Lösung wieder klar wurde. Beim Abtreiben des Benzols i. V. verblieb ein farbloser Krystallbrei, der über Paraffin getrocknet wurde. Das Pseudophenolbromid ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Petroläther krystallisiert es in Nadeln. Schmelzp. 73°. Ausbeute 5 g.

0,1246 g Subst.: 0,1082 g AgBr.

$C_9H_{11}OBr$ (215,1) Ber. Br 37,16 Gef. Br 36,96.

Das Bromid verhält sich so wie das entsprechende Chlorid. Alle Versuche, aus ihm das einfache o-Chinonmethid (XVIII) zu gewinnen, sind bisher gescheitert, weil die Polymerisation zu der bereits beschriebenen farblosen trimolekularen Verbindung $(C_9H_{10}O_9)_3$ [1]) zu rasch erfolgt.

o,o'-Dioxy-dimesityl (XVII).

Sowohl das freie Pseudophenolbromid als auch das Chlorid (XVI) erleiden beim Erhitzen mit Metallpulvern in indifferenten Lösungsmitteln unter Entwicklung von Halogenwasserstoff Zersetzung. Die Acetylverbindung des Chlorids dagegen reagiert in der zu erwartenden Weise. Sie wird aus dem Chlorid mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Siedep.$_{15\ mm}$ 151°. Schmelzp. 30°.

[1]) Fries u. Kann, a. a. O.; F. Struffmann, a. a. O.

5 g der Acetylverbindung wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und mit 3 g Kupferpulver (Naturkupfer C) 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das beim Vertreiben des Benzols sich krystallin abscheidende Reaktionsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Benzin (60—70°) gereinigt. Derbe Krystalle, Schmelzp. 125°, Ausbeute 2 g. Es liegt die Diacetylverbindung des *Dioxy-dimesityls* (XVII) vor.

0,1391 g Subst.: 0,3800 g CO_2, 0,0909 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_4$ (334,3) Ber. C 74,54 H 7,40 Gef. C 74,53 H 7,31.

Durch Verseifung mit Natronlauge in alkoholischer Lösung erhält man die freie Verbindung, die aus Benzol in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 167°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Benzin.

0,1201 g Subst.: 0,3525 g CO_2, 0,0901 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270,3) Ber. C 79,95 H 8,21 Gef. C 80,07 H 8,39.

Wurde eine Lösung von 0,5 g *o,o'-Dioxy-dimesityl* in 2 ccm Benzol mit 0,5 ccm Brom versetzt, nach 6 Stunden das Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Benzol–Benzin umkrystallisiert, so wurde das schon von Fries und Kann[1]) beschriebene, kernsubstituierte *Tetrabrom-o,o'-dioxy-dimesityl* erhalten (Schmelzp. 258°, Mischschmelzp. 258°), das als Reduktionsprodukt des cyclischen Chinoläthers (XX) auftritt. Die Konstitution des Reduktionsproduktes steht damit erst fest.

Cyclischer Chinoläther $C_{18}H_{20}O_2$ (XIX).

Die Lösung von 1 g *o,o'-Dioxy-dimesityl* in 2 n-Kalilauge wurde mit einer verdünnten Lösung von 3 g Ferricyankalium nach und nach versetzt. Das sich ausscheidende gelbe Reaktionsprodukt wurde gründlich ausgewaschen, auf Ton getrocknet und mit Benzol extrahiert. Der beim Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand wurde dann so lange mit Benzin verrieben, bis er krystallin war und dann durch Umkrystallisieren aus Benzol–Benzin gereinigt. Fügte man zur kalten Benzollösung Benzin bis zur Trübung, so schieden sich derbe, gelbliche Krystalle ab. Schmelz-

[1]) a. a. O.

punkt 123°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Benzin, in Alkali unlöslich.

0,1237 g Subst.: 0,3636 g CO_2, 0,0824 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,3) Ber. C 80,55 H 7,52 Gef. C 80,19 H 7,45.

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird das *o,o'-Dioxy-dimesityl* zurückgebildet.

Cyclischer Chinoläther $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ (XX).

Diese Verbindung wurde aus dem *Tetrabrom-o,o'-dioxy-dimesityl*-(XXI) in der gleichen Weise wie die vorher beschriebene Verbindung gewonnen. Sie krystallisiert aus Benzin in gelben Krystallen, schmilzt bei 168° und erwies sich identisch mit dem von Fries und Kann[1]) als *3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-1,2-chinonmethid* beschriebenen Verbindung.

0,2568 g Subst.: 15,16 g Benzol, Δ 0,150°.

$C_{18}H_{16}O_2Br$ Ber. M 592 Gef. M 566.

Reduzierte man mit Eisessig und Zinkstaub, so wurde das *Tetrabrom-dioxy-dimesityl* quantitativ zurückgewonnen. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid tritt eine kompliziert, aber ziemlich glatt verlaufende Reaktion ein, die zur Diacetylverbindung eines *Trichlor-brom-(dioxy-dimesityls)* führt[2]).

Verbindung $C_{24}H_{23}O_2Br_3N_2$ (XXII, $NH.NHC_6H_5$ statt NHC_6H_5).

1 g des cyclischen Chinoläthers $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ (XX) wurde in 5 ccm Alkohol suspendiert, 1 g Phenylhydrazin zugefügt und das Ganze so lange gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in roten Nadeln ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin, mittelmäßig in Alkohol und Eisessig, aus dem sie sich am besten umkrystallisieren läßt. Schmelzp. 193°.

0,1328 g Subst.: 0,2286 g CO_2, 0,0539 g H_2O. — 0,1561 g Subst.: 6,5 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1047 g Subst.: 0,0969 g AgBr.

$C_{24}H_{23}O_2N_2Br_3$ (611) Ber. C 47,15 H 3,79 N 4,59 Br 39,24
Gef. „ 46,96 „ 4,54 „ 4,82 „ 39,38.

Die Analysenwerte lassen keine Zweifel darüber, daß der Oxosauerstoff, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, nicht angegriffen, wohl aber ein Bromatom gegen den Rest des Hydrazins ausgetauscht wurde. Das kann nur im chinoiden Kern geschehen.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Näheres Dissertation Struffmann, a. a. O.

Die rote Verbindung ist gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure liefert sie eine gelbrote Diacetylverbindung. Schmelzp. 221°.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_2NBr_3$ (XXII).

Diese Verbindung wurde mit Anilin in der gleichen Weise gewonnen wie die vorher beschriebene. Aus Eisessig krystallisiert sie in gelben Blättchen. Schmelzp. 206° unter Zers.

0,0868 g Subst.: 0,0817 g AgBr.

$C_{24}H_{22}O_2NBr_3$ (596,1) Ber. Br 40,22 Gef. Br 40,06.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird die Anilidogruppe von der Oxygruppe verdrängt. Die Eisessiglösung wird durch Zinkstaub zu einem *Anilido-tribrom-dioxy-dimesityl* reduziert[1]).

Umwandlungsprodukte des 2,6-Di-(brommethyl- oder chlormethyl)-4-methyl-phenols (XXIII)[2]).

Reduktion zu Mesitol (Darstellungsweise für Mesitol).

Die Reduktion der freien Dihalogenide gelang nur unvollkommen[3]), die der Acetylderivate dagegen verlief so glatt, daß man nach unseren Erfahrungen *Mesitol* am bequemsten und besten auf folgende Weise gewinnt:

Ausgangsmaterial ist das aus p-Kresol mit Formaldehyd leicht erhältliche Dicarbinol[2]) (XXIII, OH statt Cl). Zur Gewinnung des Dichlorides (XXIII) wurde in eine Lösung von 50 g dieses Dicarbinols in 100 ccm Eisessig unter Wasserkühlung trockner Chlorwasserstoff in langsamem Strom eingeleitet. Nach etwa 1 Stunde begann das Pseudophenolchlorid auszukrystallisieren. Mit dem Einleiten von Chlorwasserstoff wurde so lange fortgefahren, bis alles zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war. Unter kräftigem Rühren wurde dieser Brei in die 5-fache Menge Eiswasser eingetragen, dann das abgeschiedene Dichlorid sofort abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt war für die Weiterverarbeitung geeignet. Ausbeute quantitativ.

Die aus Benzin (60—70°) umkrystallisierte Verbindung schmilzt [in Übereinstimmung mit der Angabe in einem englischen Patent[4])] bei 87°.

Acetylverbindung des Dichlorides (XXIII). Die Acetylierung erfolgte in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Für die Reduktion zu Mesitol wurde das Rohprodukt verwandt.

---

[1]) Näheres Dissertation Struffmann, a. a. O.

[2]) v. Auwers, B. **40**, 2532 (1907).

[3]) E. Forth, a. a. O. [4]) Nouvel, C. **1932**, I, 2997.

Aus Benzin (100—110°) krystallisiert die Verbindung in Nadeln. Schmelzpunkt 108°.

0,02908 g Subst.: 0,03382 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2Cl_2$ (247) Ber. Cl 28,71 Gef. Cl 28,76,

Mesitol. Eine Lösung von 50 g der Acetylverbindung in 250 ccm Aceton wurde mit 65 ccm konz. Salzsäure versetzt und —› unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Leitungswasser — 75 g Zinkstaub eingetragen, der vorher mit einer Sublimatlösung aktiviert war. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden wurde mit Wasserdampf zunächst das Aceton und dann das Reaktionsprodukt, ein Gemisch aus Mesitol und seiner Acetylverbindung, abgetrieben. Das durch Ausäthern der wäßrigen Lösung gewonnene Öl wurde mit dem abgeschiedenen vereint und das Ganze i. V. destilliert. Der zwischen 110 und 115°/15 mm übergehende Teil wurde dann mit Natronlauge in alkoholischer Lösung verseift. Nach dem Abtreiben des Alkohols wurde angesäuert. Beim Abkühlen schied sich das Mesitol in langen Nadeln ab, die bei 69° schmolzen. Ausbeute 18 g = 65 Proc. d. Th.

Verbindung $(C_9H_9OBr)_3$ (XXIV).

Eine Lösung von 5 g des Pseudophenolbromids (XXIII)[1]) in 30 ccm Äther wird mit 10 ccm einer 2 n-Sodalösung kräftig geschüttelt. Das zunächst entstehende Chinonmethid färbt den Äther tiefgelb. Die Färbung verschwindet aber rasch wieder, und es beginnt bald die Ausscheidung eines farblosen krystallinen Reaktionsproduktes, dessen Ausbeute sich beim Abdunsten des Äthers vermehrt. Ausbeute: 3 g. Aus Schwerbenzin krystallisiert die Verbindung in schiefwinkligen, tafelförmigen Krystallen.

Schmelzp. 167°. Ziemlich schwer löslich in Benzin und Alkohol, besser in Eisessig, leicht in Benzol. In Alkali unlöslich.

0,1201, 0,1138 g Subst.: 0,1054, 0,1006 g AgBr. — 0,1484 g Subst.: 12,7 g Benzol, $\Delta = 0{,}095°$. — 0,0410 g Subst.: 0,4030 g Campher, $\Delta = 6{,}3°$.

$(C_9H_9OBr)_3$	Ber. Br 37,51,		M 639,1
	Gef. „ 37,35,	37,62	„ 627,4, 646.

Versuche, durch Anlagerung von Bromwasserstoff das Pseudophenolbromid (XXIII) zurückzugewinnen, führten nicht zum Ziel. Beim Erwärmen mit Eisessig-Bromwasserstoff wurde das polymere Chinonmethid in eine dunkle, elastische Masse verwandelt. Die Einwirkung

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 57.

von Zinkstaub auf die Eisessiglösung der polymeren Verbindung führte nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt; Mesitol konnten wir in dem Gemisch nicht finden.

Umwandlungsprodukte des 2,6-Di-(brommethyl)-4-methyl-3,5-dibrom-phenols (XXV)[1].

Verbindung $C_{18}H_{14}O_2Br_6$ (XXVI). Die Lösung von 1 Teil des Pseudophenolbromids (XXV) in 15 Teilen Äther wird mit 10 Teilen einer 10-proc. Natriumacetatlösung kräftig durchgeschüttelt. Aus der sich stark gelb färbenden Ätherlösung fällt bald ein gelbes Reaktionsprodukt aus, das aus Benzin (120—150°) in schwefelgelben, prismatischen Gebilden krystallisiert. Schmelzp. 194°. Ausbeute 60 Proc. d. Th. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, Eisessig und Benzin. Wird von Alkalien nicht gelöst.

0,1359, 0,1397 g Subst.: 0,2059, 0,2123 g AgBr. — 0,0598 g Subst.: 0,5088 g Campher, $\Delta = 6{,}4°$.

$C_{18}H_{14}O_2Br_6$ (741,7)	Ber.	Br 64,65	M 741,7
	Gef.	„ 64,48, 64,67	„ 732,3.

Wurde die gelbe Eisessiglösung der Verbindung in der Siedehitze so lange mit Zinkstaub und etwas konz. Salzsäure behandelt, bis sie farblos geworden war, so ließ sich aus der Lösung das bereits oben beschriebene *Tetrabrom-o,o'-dioxy-dimesityl* (XXI) gewinnen. Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 260°. Schmelzpunkt der Diacetylverbindung 253°.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2Br_6$ (XXVII). 1 Teil des vorher beschriebenen cyclischen Chinoläthers (XXVI) wurde mit 20 Teilen einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und 10 Teilen Eisessig 2 Stunden im Bombenrohr auf 115—120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt schied sich beim Erkalten in farblosen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde es aus Toluol umkrystallisiert. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 228°. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

Schwer löslich in Eisessig und Benzin, mäßig in Benzol. Beim Erhitzen mit Alkohol tritt eine Umsetzung ein.

0,1205 g Subst.: 0,1828 g AgBr.

$C_{18}H_{16}O_2Br_6$ (743,6)	Ber.	Br 64,48	Gef. Br 64,56.

Mit Soda oder Natronlauge geht die Verbindung in ein alkaliunlösliches Reaktionsprodukt über. Beim Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Natriumacetat färbt sich die Lösung tief gelb. Als ein Di-pseudophenolbromid besitzt die Verbindung zwei leicht austauschbare Bromatome.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Krystallisiert aus Acetylentetrachlorid in feinen Nädelchen. Schmelzp. 290°.

[1] v. Auwers, B. **40**, 2533 (1907); E. Forth, a. a. O. S. 41.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_4Br_4$ (XXVII, $.CH_2OCH_3$ statt $.CH_2Br$). 1 Teil des vorher beschriebenen Di-pseudophenolbromids (XXVII) wird mit 20 Teilen Methylalkohol 20 Minuten gekocht. Dabei geht es langsam in Lösung. Bald danach scheiden sich Nadeln aus, die sich in Natronlauge leicht lösen; die Verbindung bleibt dabei unverändert. Beim Umkrystallisieren aus Benzin (110—120°) erhält man lanzettenförmige Krystalle.

Schmelzp. 191°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Benzin, Alkohol und Eisessig.

0,1216 g Subst.: 0,1409 g AgBr.

$C_{20}H_{22}O_4Br_4$ (645,8) Ber. Br 49,49 Gef. Br 49,31.

Danach sind zwei Bromatome gegen Methoxyl ausgetauscht. Andere, ähnliche Umwandlungsprodukte sind in der Dissertation E. Forth (a. a. O.) beschrieben.

Über den Polymorphismus des Benzophenons;

von *Karl Schaum.*

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut Gießen.]

(Eingelaufen am 31. August 1939.)

K. v. Auwers[1]) und andere Forscher[2]) haben gezeigt, daß die Bildung einer metastabilen Form beim Benzophenon und bei einigen wenigen anderen Stoffen[3]) durch vorhergehende starke Erhitzung des Schmelzflusses außerordentlich begünstigt wird, während die überragende Mehrzahl polymorpher Substanzen im allgemeinen die Ostwaldsche Stufen-

[1]) K. Auwers u. V. Meyer, B. **22**, 550 (1889).

[2]) Vgl. K. Schaum (u. Mitarb.), B. **31**, 126 (1898); Ph. Ch. **25**, 722 (1898); A. Ph. **8**, 652 (1902); A. **300**, 206 (1898) [I]; **308**, 18 (1899) [II]; **411**, 161 (1916) [III]; **462**, 194 (1928) [IV]; Z. a. Ch. **120**, 241 (1922) [I*]; **132**, 77 [II*], 90 [III*] (1923); **136**, 329 (1924) [IV*]; **148**, 217 (1925) [V*]. Die römischen Ziffern dienen im Text zum Hinweis.

[3]) Vgl. unter 2); ferner K. v. Auwers u. K. Schaum, B. **62**, 1671 (1929), sowie die Arbeiten von C. Dufraisse, C. Weygand u. a. [vgl. dazu G. Wittig, Stereochemie (1930); A. Wassermann in Freudenbergs Stereochemie (1932)].

regel vom Erstauftreten der energetisch benachbarten Form befolgt. Es war zu untersuchen, ob die Erhitzung

A) den inneren Zustand der Schmelze, oder

B) die Wirksamkeit von Phasengrenzflächen (Gefäßwände, Schwebepartikelchen u. ä.) verändert.

Zu A). Falls diese Annahme zutrifft, müßte man von der älteren Auffassung des Polymorphismus (Th. Zincke, F. W. Küster u. a. vgl. IV) ausgehend die hierher gehörenden Fälle von einer rein krystallographisch zu deutenden *physikalischen Polymorphie* abtrennen und einer *kryptochemischen Polymorphie* zurechnen. Diese würde — auf einer *kryptochemischen Isomerie*, d. h. einer durch die klassischen chemischen Strukturformeln nicht ausdrückbaren Isomerie beruhend — einen Übergang zur *chemischen Polymorphie* bilden, die durch die Existenz zweier krystallisierter gleichgewichtsisomerer (tautomerer oder polymerer) Formen charakterisiert ist. In Wirklichkeit dürfte es aber einen rein physikalischen Polymorphismus überhaupt nicht geben, was schon öfter ausgesprochen wurde und im folgendem näher dargelegt werden soll. Im Interesse der Übersichtlichkeit wollen wir vornehmlich Stoffe mit Molekelgittern betrachten und annehmen, daß jede in Frage kommende krystallisierte Phase *unär* ist, d. h. aus nur *einer* Art von Bausteinen besteht[1]); auch dürfen wir auf Vermutungen über Bau und Wirkungsweise des Elektronensystems verzichten, zumal wir hier auf Stoffe mit Koordinationsgittern nicht näher eingehen können.

Das Auftreten verschiedener polymorpher Modifikationen ist folgendermaßen zu deuten: Bestehen für gegebene Werte von T, p usw. mehrere Gesamtkonfigurationen des Krystalls, die einem Minimumwert der potentiellen Energie entsprechen, so sind ebensoviele polymorphe Formen denkbar, deren Beständigkeit der Tiefe der zugeordneten „Potentialmulde" entspricht, deren Umwandlungstendenz nach einer anderen Form durch die Niveaudifferenz beider Mulden („Potentialdifferenz") und deren Umwandlungswahrscheinlichkeit durch die Höhe des dazwischen liegenden „Potentialberges" („Widerstand") bedingt ist. Diese Verhältnisse können durch äußere Einflüsse, innere Störungen oder hinzutretende

[1]) Über die Anschauungen von G. Tammann u. von A. Smits, vgl. IV.; vgl. auch A. Smits, Komplexität und Allotropie. II. Aufl. 1938.

Bewegungen (Rotation) in einem der Umwandlung günstigen Sinne geändert werden.

Unter der *Normalkonfiguration der Atome* einer bestimmten Molekel bei gegebener Temperatur usw. wollen wir die durch Abstands- und Winkel-Angaben präzisierte räumliche Anordnung der Gleichgewichtslagen ihrer Atomkerne bezeichnen, wie sie der „ungestörten" Molekel, d. h. der Molekel im hochverdünnten Dampfzustand zukommt. In konzentriertem Dampf, in den kondensierten Phasen und in Lösungen können infolge von „Nachbar-Effekten" Änderungen der Normalkonfiguration eintreten. Im Krystall sind derartige Störungen infolge Wegfallens von Translation und meist auch von Rotation der Molekel kleiner als in der Schmelze, was sich z. B. in der größeren Schärfe der UR-Absorptionsbanden bei der krystallisierten Phase kund gibt. Besonders wichtig für unsere Betrachtungen ist die Tatsache, daß im allgemeinen die Symmetrie des Raumgitters in enger Beziehung zur Symmetrie der das Gitter aufbauenden Molekeln steht. In zwei polymorphen Modifikationen können somit die Bausteine nicht kongruent sein und bei wenigstens einer der beiden Formen wird die räumliche Anordnung der Atome von der Normalkonfiguration mehr oder weniger abweichen (vgl. dazu aber die Bemerkungen über die Umwandlungsart III auf S. 80).

Unter dieser erweiternden Annahme bleibt Zinckes Hypothese vom *Raumgitter-Polymorphismus* bestehen, und zwar würden wir die erörterte Art von Polymorphie zweckmäßig als *Verzerrungs-Polymorphie* (Aragonit-Calcit) bezeichnen. Die im Raumgitter vorliegenden Verzerrungbeträge dürften im allgemeinen bei den Molekeln der fluiden Muttersysteme noch nicht vorliegen, da die Amplituden der inneren Schwingungen („Valenz"- und „Deformations"-Schwingungen) — auch bei Überlagerungen — kaum zureichend sein werden, um derartige Verzerrungen zu erzielen; vielmehr wird die oft geäußerte Ansicht zutreffen, daß gewiße „Richtkräfte" erst im Moment des Einbaus der Molekel ins Gitter wirksam werden, die dann jene Verzerrungsbeträge herbeiführen dürften. Anders liegen die Verhältnisse, wenn bei freier Drehbarkeit eines Molekelteiles bei bestimmten Azimuten tiefe Potentialmulden auftreten, die eine hohe Verweilzeit für die betreffende Konfiguration bedingen; dann können bekanntlich rotationsisomere Molekeln von größerer Stabilität verschiedene Modifikationen aufbauen und es liegt der ebenfalls dem Raumgitter-Polymorphismus

zuzurechnende Fall der *Verdrillungs-Polymorphie* (*cis*-Zimtsäuren) vor. Ferner gehören hierher die vornehmlich auf verschiedener Orientierung der Bausteine im Gitter beruhende *Orientierungs-Polymorphie* (Stearate) und die durch Rotation der Molekel oder eines Molekelteiles in einer der beiden Formen bedingte *Rotations-Polymorphie* (HJ, NH_4J). — Die verschiedenen Arten der Raumgitter-Polymorphie lassen sich offenbar der Stereoisomerie unter Erweiterung ihres Rahmens zurechnen (A. Reis, H. Marc u. a. und ev. geometrisch veranschaulichen. — Neben der Raumgitter-Polymorphie besteht noch die ebenfalls von Zincke erörterte, auf verschiedener Komplexität der Gitterbausteine beruhende *Assoziations-Polymorphie* ($[CBr_4]_2$—CBr_4). — Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, daß ein Suchen nach „tropophoren", d. h. Polymorphie begünstigenden Gruppen (III, IV) nur bedingten Wert hat.

Vom krystallographischen Standpunkt aus kann man die polymorphen Umwandlungen folgendermaßen klassifizieren: I. *Polytypie* = vollständige Änderung des Gitters, Bildung eines neuen Typs. — II. *Polysyngonie* = Änderung des Krystallsystems, Erhaltung des Typs. — III. *Polytropie* = Änderung des Volumens der Elementarzelle, Erhaltung von Typ und Syngonie (Tom F. W. Barth 1934).

Wenn wir uns nunmehr näher dem unter A) formulierten Problem zuwenden, so ist es zweckmäßig, zunächst die Frage zu erörtern, ob die im Raumgitter bestehenden Verzerrungen oder Verdrillungen bei Zerstörung des Krystallverbandes für ein gewisses Zeitintervall fortbestehen können[1]). Angesichts der hohen Werte für die quasi-elastischen Spannungs- bzw. Biegungs-Konstanten, die sich aus den Frequenzen der Valenz- bzw. Deformations-Schwingungen ergeben, muß man hinsichtlich der Verzerrungen auf äußerst kleine Relaxationszeiten schließen, so daß die Erfassung von „Nachwirkungen" ausgeschlossen erscheint. Dagegen ist es wohl denkbar, daß gewisse Verdrillungen längere Zeit bestehen bleiben und somit frische Schmelzen usw. rotationsisomerer Modifikationen kleine Unterschiede bei bestimmten physikalischen Konstanten aufweisen können. Auch ist es möglich, daß der völlige Zerfall von Aggregationen, die das Raumgitter aufbauten, ein größeres Zeitintervall erfordert und deshalb nicht gealterte Schmelzflüsse u. a. polymer-polymorpher Modifikationen Unterschiede erkennen lassen. Aus

[1]) Auf die Frage nach der Möglichkeit des Bestehenbleibens von Gitterbruchstücken gehe ich hier nicht ein; vgl. dazu Z. wiss. Phot. **38**, 113 (1939).

diesen Überlegungen dürfen wir zur Beantwortung der Frage A) folgende Schlüsse ziehen: Es ist unwahrscheinlich, daß durch Erhitzung einer Schmelze Verzerrungen der Normalkonfiguration hervorgerufen werden können, die beim Abkühlen eine Hysterese zeigen; es ist aber möglich, daß bei höheren Temperaturen gewisse rotationsisomere Formen bevorzugt werden, die — zumal nach schnellem Abkühlen — einige Zeit bestehen bleiben; auch erscheint es denkbar, daß beim Erhitzen die Komplexität einer Schmelze eine erhebliche Änderung erfahren kann, die bei niederer Temperatur wenigstens teilweise erhalten bleibt.

Nach diesen Darlegungen erscheint die besonders von F. W. Küster und anfangs auch von mir (vgl. S. 77, Anm. 2, bes. I) mit Nachdruck vertretene Anschauung von der grundsätzlichen Identität der aus polymorphen Modifikationen gewonnenen fluiden Phasen nicht ohne weiteres haltbar. Schon vor dem Ausbau der Raumgitter-Lehre zu einer Stereochemie der Krystalle haben die z. T. bereits berührten auffälligen Beobachtungen am Benzophenon (vgl. S. 77, Anm. 2, bes. III) meine Auffassung erschüttert: die außerordentliche Begünstigung von Unterkühlung und metastabiler Krystallisation durch starkes Erhitzen, die „gedächtnisartigen" Erscheinungen an Schmelzen und Krystallen für ihre „Vorgeschichte", insonderheit die mit Höhe und Dauer der Erhitzung zunehmende Beständigkeit der metastabilen Formen u. a. Diese Erscheinungen deuteten auf pseudobinäre Beschaffenheit der Schmelze und auf Mischkrystall-Charakter der polymorphen Formen (III, IV), und eine derartige Auffassung wurde später durch Beobachtungen über die Einwirkung von additionsfähigen anorganischen und organischen Stoffen [HCl, $ZnCl_2$, Diphenylamin u. a. (IV*)] auf die Krystallisation bestens gestützt. Es erschien uns daher durchaus verständlich, daß stöchiometrische und andere Messungen, die von K. Schaeling und F. Klausing (III) an frischen Schmelzen der beiden Modifikationen ausgeführt wurden, deren physikalische Differenzierbarkeit zu beweisen schienen; denn nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet wäre es kaum begreiflich gewesen, wenn

zwei Schmelzen, die aus metastabilem bzw. stabilem Benzophenon entstanden waren und bei freiwilliger Krystallisation wieder in ihre Ausgangsform übergingen, also ein ausgesprochenes „Formgedächtnis" besaßen, sich als physikalisch identisch erwiesen hätten. Und doch liegen die Verhältnisse nach unseren neueren Versuchen ganz anders!

Als wir jene Größenbestimmungen unternahmen, waren wir auf *sukzessive* Messungen angewiesen; die mit derartigen Verfahren verbundenen Fehlerquellen können besonders groß werden, wenn man wegen Unbeständigkeit oder Gefährdung des Untersuchungsobjektes — in unserem Falle der metastabilen Krystallphase und der unterkühlten Schmelze — die Beobachtungen möglichst schnell durchzuführen bestrebt und nicht in der Lage ist, durch starke Häufung von Beobachtungsreihen die zufälligen Fehler möglichst unschädlich zu machen. Angesichts dieser Umstände beschloß ich damals, die Ergebnisse durch simultane Messungen von möglichst hoher Empfindlichkeit zu überprüfen und versuchte in erster Linie interferometrische Vergleichungen heranzuziehen, mußte aber wegen zu großer experimenteller Schwierigkeiten davon absehen und zunächst Untersuchungen mit dem uns inzwischen zugänglich gewordenen Pulfrichschen Differential-Refraktometer anstellen. Die mit diesem Apparat vom Herrn W. Thraum [1]) durchgeführten Bestimmungen ließen im Gegensatz zu dem früher von K. Schaeling gefundenen merklichen Differenzen keine außerhalb der Fehlerquellen liegenden Unterschiede in der Refraktion frischer Schmelzen aus den beiden Benzophenon-Modifikationen erkennen. Damit war aber die Hauptstütze für die Behauptung einer physikalischen Differenzierbarkeit der beiden Schmelzen entfallen; denn — ebenso wie die gefundenen Refraktionsunterschiede — können auch die beobachteten Abweichungen in den Durchlaufzeiten und bei den UV-Absorptionspektren auf den erwähnten Unsicherheiten des sukzessiven Verfahrens beruhen; und die schrittweisen *Ep*-Erhöhungen an geschmolzenem metastabilem Benzophenon bei steigendem Zusatz verflüssigter

[1]) Werner Thraum, Gießener Dissertation (1936).

stabiler Form sind angesichts der sehr geringen Krystallisationsgeschwindigkeit des metastabilen Benzophenons mit erheblicher Unsicherheit behaftet; auch wäre es denkbar, daß mit wachsendem Verhältnis Benzophenon: Zersetzungsprodukt die Krystallisationsgechwindigkeit und somit die in der Zeiteinheit frei werdende Erstarrungswärme so stark zunimmt, daß die *Ep*-Werte merklich hinaufgehen. Natürlich liegt es nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit, daß verfeinerte Meßmethoden ein Differenzierbarkeit der beiden Schmelzen beweisen; ehe jedoch ein solcher einwandfreier Beweis vorliegt, glaube ich zu der anfänglichen Auffassung von ihrer Identität zurückkehren zu sollen, unbeschadet der Deutung des Aufbaus der krystallisierten Formen aus kryptochemisch-isomeren Molekeln. Man hätte also anzunehmen, daß die „gedächtnisartigen" Erscheinungen nicht an eine Hysterese physikalisch-chemischer Größen gebunden sind, und es ergibt sich die Aufgabe zu prüfen, ob die eigenartigen Erscheinungen am Benzophenon auch ohne die Annahme von einer inneren Verschiedenheit der beiden Schmelzen usw. gedeutet werden können.

Zu B). Bei statistischen Versuchen über spontane Krystallkeimbildung erkannte ich die große Bedeutung „aktivierender Stellen" in den Phasengrenzflächen; es zeigte sich später, daß die wirksamsten „Aktivatoren" Schwebepartikelchen („Fremdkeime") sind, und daß ihre Beseitigung alle Überschreitungsvorgänge in hohem Maße begünstigt. In neuerer Zeit ist dieses Verfahren zur Gewinnung stark unterkühlungsfähiger Schmelzen und beständiger metastabiler Formen durch J. Meyer und W. Pfaff, C. Weygand u. a.[1]) herangezogen und zu einem äußerst wertvollen Arbeitsverfahren ausgestaltet worden, indem Jenaer Glasfritten-Schichten von bekannter und abgestufter Porenweite zur Ultrafiltration zwecks Beseitigung aktivierender Fremdkeime benutzt wurden. Schmelzen, die auf diese Weise behandelt und

[1]) Lit. bei C. Weygand, Z. a. Ch. **242**, 265 (1935); K. Schaum, Z. wiss. Phot. **35**, 238 (1938); W. Thraum, Gießener Diss. (1936). — Vgl. dazu S. 77, Anm. 2 bes. I, I*; ferner M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (1939).

metastabile Krystallphasen, die aus ihnen durch freiwillige Krystallisation oder „keimfreies“ Animpfen (Vorschrift bei Meyer und Pfaff) erhalten wurden, ermöglichen eine ungefährdete Durchführung physikalisch-chemischer Beobachtungen und Messungen, so daß der oben besprochene Identitätsbeweis für die flüssigen Phasen polymorpher Stoffe an reiner (nicht durch Erhitzungsprodukte verunreinigter) Substanz unschwer zu erbringen war. Es mag hier genügen darauf hinzuweisen, daß die auffallenden Gedächtniserscheinungen am Benzophenon in folgender Weise gedeutet werden können: Gewisse Fremdkeime begünstigen in hohem Grade die Entstehung der stabilen Form aus fluiden Phasen sowie aus der metastabilen Modifikation; nimmt die Anzahl jener Aktivatoren in der Volumeinheit infolge Filtration o.a. ab, so wächst die Neigung zu Überschreitungserscheinungen, die Möglichkeit erzwungener sowie freiwilliger Krystallisation zur metastabilen Form und die Beständigkeit dieser Phase. Der „Erhitzungs-Effekt“ beruht auf einer mit der Höhe der Temperatur und der Dauer der Erhitzungszeit zunehmenden „Desaktivierung“ von Aktivatoren aller Art, Fremdkeimen und aktivierenden Stellen der Gefäßwand.

Vor Erschließung dieser Erkenntnis erforderten Darstellung und Handhabung metastabiler Formen, besonders der des Benzophenons, äußerste Vorsicht, und die Messungen physikalischer Konstanten an ihnen und ihren Schmelzflüssen stellte die Geduld des Experimentierenden auf eine harte Probe, da bei sehr vielen Versuchen, oft im letzten Augenblick vor ihrer Beendigung, Umwandlung bzw. Erstarrung eintrat, die früher fälschlicherweise auf das Eindringen von Eigenkeimen, mechanische Reizungen usw. zurückgeführt wurden. Irrtümer und Beobachtungsfehler mögen im Licht dieser Schwierigkeiten beurteilt werden, die in ihrer Tragweite nur der beurteilen kann, der sie aus eigener Enttäuschung kennt, und die vielleicht manchen Fachgenossen bewogen haben, begonnene einschlägige Studien abzubrechen. Es mag aber erwähnt werden, daß einzelne Forscher[1]) über

[1]) z. B. S. Tanatar; vgl. K. Schaum, Die Arten der Isomerie (1897).

Versuche mit metastabilem Benzophenon berichtet haben, ohne jene Schwierigkeiten hervorzuheben; es erscheint nicht ausgeschlossen, daß Benzophenon-Präparate verschiedener Herkunft sehr verschiedenen Gehalt an aktivierenden Fremdkeimen haben. Systematische Studien über derartige Aktivatoren erschienen auch für die präparative Chemie von erheblichem Interesse.

Man hat oft versucht, für den Fall der Bildungsmöglichkeit zweier verschiedener Krystallphasen aus einem homogenen System, die direkt im krystallisierten oder indirekt über einen fluiden Zustand ineinander übergeführt werden können, ein einfaches Kriterium zur Unterscheidung zwischen *Polymorphie* und *Gleichgewichtsisomerie* ausfindig zu machen. Ein positiver Impfversuch an fluiden Phasen ist nicht beweisend, da er auch bei gleichgewichtsisomeren Stoffen mit großer Umlagerungsgeschwindigkeit, bei isomorpher Keimwirkung u. a. eintreten kann; dagegen wird man einen negativen Impfversuch — genügend lange Kontaktzeit und ausreichend hohe Temperatur vorausgesetzt — als Kriterium für chemische Isomerie ansehen dürfen, wie ich es im Falle des hylotropen Paares: violetter P–farbloser P tat (I), wogegen (trotz weiterer Argumente) von manchen Autoren Widerspruch erhoben wurde. Anfangs (I) glaubte ich, daß die Umwandlungsfähigkeit in völlig trocknem krystallisiertem Zustand das gesuchte Kriterium sei; indem ich die im mittleren Temperaturbereich relativ seltenen Fälle enantiotroper Umwandlung ohne weiteres der Polymorphie zurechnete, hielt ich jenes Kriterium auch bei monotroper Umwandlung für zutreffend, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit (U. G.) bei großem Abstand vom Schmelzpunkt der instabilen Form eine erhebliche bleibt. Es zeigte sich aber bei späteren Versuchen (II*, IV), daß der Verlauf der Kurven U. G./T für unzweifelhaft tautomere Umwandlungen von denen für fraglos polymorphe keine charakteristischen Unterschiede aufweist. Einstweilen dürfte es ein Kriterium der gesuchten Art nicht geben, und eine exakte Entscheidung kann nur auf Grund von Messungen additiv-konstitutiver Konstanten, von Prüfungen auf thermische

Nachwirkungen o. ä. an den fluiden Phasen erfolgen. Immerhin wird in vielen Fällen die chemische Formel bereits erkennen lassen, ob überhaupt eine chemische Isomerie im klassischen Sinne auftreten kann. Ferner wird man bei charakteristischer Verschiedenheit der Farbe, der Fluorescenzfähigkeit u. ä. auf konstitutive Unterschiede schließen dürfen.

Wir wollen uns nunmehr der wichtigen Frage zuwenden, inwieweit die oben angedeuteten Vorstellungen vom Aufbau kryptochemisch-polymorpher Formen experimentell geprüft werden können. Es wären zu diesem Zweck die Anordnung der Molekelschwerpunkte im Gitter sowie die Atomabstände und Valenzwinkel in der Einzelmolekel zu ermitteln.

Neben den bei komplizierteren Molekeln schwer zu deutenden Röntgen- und Elektronen-Interferenzen und den Untersuchungen von *UR*- bzw. Raman-Spektren kommen zunächst vielleicht Studien über die Polarisierbarkeit der Molekeln in den fraglichen polymorphen Formen in Betracht. Bekanntlich gilt die Beziehung

$$P_M = P_E + P_K + P_O = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

(P. Debye, L. Ebert, K. L. Wolf u. a.). Es bedeutet — jeweils auf ein statisches elektrisches Feld von der Stärke $\mathfrak{E} = 1$ bezogen —: P_M die Gesamtpolarisation eines Mols, P_E die auf Verschiebung der Elektronen beruhende Elektronen-P., P_K die auf Verschiebung der Kerne (der geladenen Atome bzw. Gruppen) beruhende Kern-P., P_O die auf Drehung von Dipol-Molekeln beruhende Orientierungs-P. Da man annehmen darf, daß im kristallisierten Zustand $P_O = 0$, P_E und P_K kleiner als im flüssigen Zustand und im übrigen um so geringer sein dürften, je fester die inner- und zwischenmolekularen Bindungen im Gitterverband sind, kann man aus den Änderungen der Dielektrizitätskonstante ε bei den Umwandlungen flüssig ⟶ fest und fest I ⟶ fest II gewisse Schlüsse auf die konfigurativen Beziehungen zwischen den verschiedenen Phasen ziehen.

Genaue ε-Bestimmungen lassen sich nun nicht mit Hilfe von statischen, sondern nur mit Hilfe von *Wechselfeldern* ausführen, bei deren Verwendung aber die P- und ε-Werte abhängig sind von der Frequenz $\tilde{\nu}$ der Feldoszillation, d. h. jene Größen zeigen — optisch ausgedrückt — Dispersion. Man muß deshalb den $\tilde{\nu}$-Wert möglichst klein wählen, so daß das Feld als quasi-statisch angesehen werden darf; dann können die Verschiebungen innerhalb der Molekel und die Orientierung der Dipole den Oszillationen des Feldes folgen, und bei den großen Abständen jenes $\tilde{\nu}$-Wertes von den Eigenfrequenzen $\tilde{\nu}_E$ (Frequenz der Elektronenschwingungen), $\tilde{\nu}_K$ (Frequenz der Kernschwingungen) und

$\tilde{\nu}_0$ (Frequenz der Dipol-Rotationsschwingungen) bleiben die Verschiebungen in bzw. an der Einzelmolekel nach der Dispersionstheorie sehr klein, was die Voraussetzung für die Gültigkeit der angeführten Gleichung ist.

Ohne erhebliche Aufwendungen für eine Apparatur kann man ε-Werte ermitteln, wenn man, dem zweckmäßigen Vorschlag des Herrn F. Hummel[1]) folgend, die Schwebungsmethode unter Verwendung von Rundfunkwellen durchführt. Mit einem von Herrn E. Holla[2]) vervollkommneten Gerät kann eine hohe Meßgenauigkeit für die Dielektrizitätskonstante ε unter Eliminierung des Leitfähigkeitsfehlers und eventueller gleichzeitiger Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ erreicht werden. In den Tab. I und II sind einige von den genannten Herren gemessene Werte zusammengestellt.

Tabelle I.

ε-Werte verschiedener Stoffe (nach F. Hummel).

	Flüssig	Metastabil	Stabil
1. Diphenylamin	70— 49°: 2,5—3,0	—	49—30°: 2,5
2. 2,4-Dinitrotoluol-1 . .	80— 65°: 20	—	65—30°: 5,0—2,0
3. 2,4-Dinitrophenol-1 . .	118—103°: 46	—	103—20°: 27 —5,0
4. Benzophenon bei 20°.	9,5	3,8	3,0
5. Acetamid	bei 80°: 65,3*)	bei 20°: 8,4	5,2
6. 1,3-Nitrochlorbenzol bei 20°	—	4,0	3,6
7. 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol bei 18° . . .	—	2,8	3,2
8. Menthol bei 21° . . .	—	3,5	2,7

*) Nach E. Holla; ein von F. Hummel ermittelter Wert war infolge Nichtkompensation der Leitfähigkeit zu hoch ausgefallen (etwa 92).

Tabelle II.

ε- und $\varkappa$-Werte des β-Naphthols (nach E. Holla).

T	ε	$\varkappa \cdot 10^7$	T	ε	$\varkappa \cdot 10^7$
130	5,15	2.10	100	5,25	3,35
121 (*Ep.*)	5,35	2,05	90	4,85	4,20
120	4,20	—	80	4,10	3,80
115	3,85	0,70	60	3,30	2,80
108	3,70	0,51	25	3,25	1,10
105 (*Up.*)	5,50	2,95			

[1]) Fritz Hummel, Gießener Dissertation (1934).

[2]) Ernst Holla, Gießener Dissertation (1936).

Aus der Zusammenstellung auf S. 87 kann man einige Folgerungen ziehen, die durch Hinweise auf die in Tab. I verzeichneten ε-Werte gestützt werden mögen. Hohe ε-Werte der flüssigen Phase deuten auf erhebliche Beträge des Dipolmomentes μ; vgl. 2 und 3 gegenüber 1. Beim Übergang flüssig $\rightarrow$ fest ist bei unpolaren Stoffen eine geringe, bei polaren eine beträchtliche Abnahme von ε zu erwarten; vgl. 1 gegenüber 2, 3. Der metastabilen Form dürfte im allgemeinen infolge geringerer zwischenmolekularer Bindungsfestigkeit größere Polarisierbarkeit und somit ein höherer ε-Wert zukommen als der stabilen; vgl. 4, 5, 6, 8; vgl. aber 7. — Bei diesen nur orientierenden Versuchen sind jedoch folgende Umstände zu berücksichtigen: Der Einfluß der Raumerfüllung wurde außer acht gelassen, der besonders groß bei Verschiedenheit des Assoziationszustandes[1]) sein muß; die Messungen an krystallisierten Phasen erfolgten an unregelmäßigen Aggregaten; die ε-Werte sind also hinsichtlich der krystallographischen Richtung nicht definiert, auch können Spalte, Luftbläschen, auch Einschlüsse fremder Modifikationen (besonders bei 8) die Werte beeinflussen; daß bei 3 und 5 Tautomerie mitspielt, ist kaum wahrscheinlich, aber nicht unbedingt ausgeschlossen.

Einen merkwürdigen Temperaturverlauf zeigten die ε-Werte des β-Naphtols bei Messungen der Herren Hummel und Holla, wie Tab. II erkennen läßt: beim *Ep.* (etwa 121°) erfolgte ein stärkeres Absinken, dann bei etwa 105° ein plötzliches Ansteigen um etwa den gleichen Betrag; hier liegt offenbar ein Umwandlungspunkt, der sich auch mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes[2]) unter gleichzeitiger Temperaturbestimmung mit Hilfe eines Thermoelementes nachweisen läßt. Wir konnten auch feststellen, daß die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ einen völlig gleichartigen Temperaturverlauf hat (vgl. Tab. II). Auffällig ist die Tatsache, daß der beim Abkühlen leicht feststellbare Übergang

[1]) Eine Assoziation *kann* unter Umständen die Verschiebungspolarisation $P_V = P_E + P_K$ vermindern; die Regel dürfte indessen eine Erhöhung von ε infolge Vermehrung der Raumerfüllung sein.

[2]) Die Umwandlung ist nicht sehr charakteristisch.

beim Erhitzen, selbst unter ständiger Aufrechterhaltung des Kontaktes zwischen den beiden Formen, weder durch Messung von ε noch durch mikroskopische Beobachtung festzustellen war. Es erscheint daher fraglich, ob wir es hier überhaupt mit (enantiotroper) Polymorphie zu tun haben; man könnte daran denken, daß aus der Schmelze sich eine o-chinoide Form abscheidet, die bei 105° in die Enolform übergeht, so daß eine nunmehr vorliegende freie Drehbarkeit der OH-Gruppe die starke Erhöhung von ε [infolge Hinzutretens einer „partiellen" („inneren") P_o] bewirkt. Die Erscheinungen sind verwandt mit Beobachtungen, die von S. O. Morgan und Mitarbeitern[1]) an Kampher, Borneol u. a. angestellt wurden und ein vielversprechendes Arbeitsgebiet für die Aufklärung unseres Problems darstellen. — Bei α-Naphtol fanden wir keinerlei Anomalien.

Von weiteren Einzelheiten sei noch erwähnt, daß wir am flüssigen Benzophenon bei längerer Erhitzung auf 220° ein allmähliches Absinken des ε-Wertes um 5 Einheiten innerhalb 60′ (auf 11) beobachteten. Exakte Feststellungen derartiger Zeitphänomene (Nachwirkungen) wären von großem Wert, doch müssen dahinzielende Untersuchungen an ultrafiltrierten Schmelzen bei weniger hohen Temperaturen durchgeführt werden.

Über die Konfiguration der Benzophenon-Molekel in der stabilen (rhombischen) Form konnte man auf Grund von Röntgen-Interferenzversuchen und ähnlichen, dielektrischen und diamagnetischen Messungen folgende Schlüsse ziehen: In der Elementarzelle sind 4 Molekeln enthalten; die Ebenen der beiden Benzolringe einer Einzelmolekel sind gegeneinander geneigt, auch sind die Valenzwinkel und die Winkel zwischen den Valenzrichtungen und den krystallographischen Achsen angebbar. Entsprechende Ermittlungen über die Konfiguration der Benzophenon-Molekel in der metastabilen (monoklinen) Form scheinen — von unseren

[1]) Am. Soc. **55**, 1830 (1933); **57**, 2071, 2078 (1935). Es ist zu beachten, daß nach den Untersuchungen von J. Errera auch im Gebiet langer Wellen Dispersion auftreten kann; vgl. Handb. der Phys. 2. Aufl. $XXIV_2$, 42 (1933).

ε-Messungen abgesehen — noch nicht vorzuliegen, was offenbar auf die große Unbeständigkeit der nach dem Erhitzungsverfahren hergestellten instabilen Krystalle zurückzuführen ist; nachdem man nunmehr in der Lage ist, nach dem Ultrafiltrationsverfahren recht beständige instabile Krystalle zu gewinnen, dürfte die Durchführung einschlägiger Untersuchungen keine abnormen Schwierigkeiten mehr bieten. Aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zuverlässige Kriterien für die Einreihung des Benzophenon-Polymorphismus in eine der auf S. 80 zusammengestellten Klassen zu gewinnen, ist nicht möglich; doch kann man die früher vermutete, durch Erhitzung begünstigte (an und für sich exotherme) Assoziation auf Grund der neuen Feststellungen außer acht lassen und somit diesen Polymorphismus weit eher der *Verdrillungs-Polymorphie* zurechnen — wofür die eigenartigen Neigungsverhältnisse der Ringebenen bei der stabilen Modifikation sprechen — als der Aggregations-Polymorphie.

Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen. XV[1].

Gelenkte 1,2- und 1,4-Polymerisation des Butadiens;

von *K. Ziegler*, *H. Grimm* und *R. Willer*.

Mit 7 Figuren im Text.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Heidelberg und Halle a. S.]

(Eingelaufen am 4. September 1939.)

In der XI. Mitteilung[2]) der vorliegenden Arbeitsreihe hat der eine von uns zusammen mit Dersch und Wollthan über Versuche berichtet, die Konstitution der Butadien-Alkalimetallpolymerisate an Hand des Studiums relativ niedrig molekularer Substanzen aufzuklären, wie sie aus

[1]) 14. Mitt.: A. **511**, 101 (1934). [2]) A. **511**, 13 (1934).

Butadien und gewissen Alkalialkylen gewonnen werden können. Aus einem recht umfangreichen Versuchsmaterial wurde der Schluß gezogen, daß in den „Polymerisaten" kein einheitliches Aufbauprinzip vorherrschen könne, daß man vielmehr mit dem regellosen Auftreten von 1,4- und 1,2-Butadienbausteinen rechnen müsse.

Dieses Ergebnis trug damals noch durchaus qualitativen Charakter. Es war zu ergänzen durch die quantitative Feststellung der Häufigkeit der 1,4- und 1,2-Eingliederungen, sowie durch die Prüfung der Frage, ob und in welcher Weise sich das zahlenmäßige Verhältnis der beiden Arten von Bausteinen durch die Versuchsbedingungen beeinflussen läßt.

Untersuchungen dieser Art haben wir nunmehr ausgeführt, und zwar sind wir bisher so weit gekommen, daß es uns möglich ist, die Polymerisation des Butadiens weitgehend entweder in die 1,4- oder in die 1,2-Richtung zu lenken. Hierüber berichten wir im nachfolgenden.

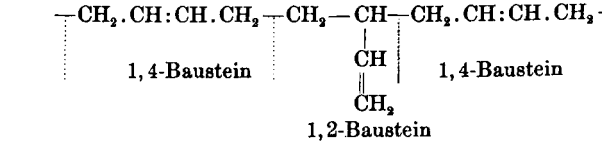
Addiert man Lithiumbutyl an Butadien, so bildet sich ein Gemisch von Reaktionsprodukten der allgemeinen Formel I, in der n eine gewisse Streubreite hat, deren *mittlere* Größe von der Menge des verwandten Butadiens abhängt. Mit Wasser liefern diese Addukte Gemische vielfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Formel II, die weiter zu gesättigten Paraffinen (III) hydriert werden können.

I $C_4H_9.(C_4H_6)_n.Li$ II $C_4H_9.(C_4H_6)_n.H$ III $C_4H_9.(C_4H_8)_n.H$.

In den früheren orientierenden Versuchen waren in einem mit 3 Molen Butadien pro Mol Lithiumbutyl gewonnenen Paraffingemisch der Art III außer n-Octan keine weiteren *normalen* Paraffine aufgefunden worden. Das Gemisch war ölig, wurde auch nach der Destillation in den höheren Fraktionen nicht fest und unterschied sich in sehr charakteristischer Weise von einem zum Vergleich hergestellten Gemisch der *normalen* Paraffine $(C_4H_8)_nH_2$ mit $n = 2$ bis 9.

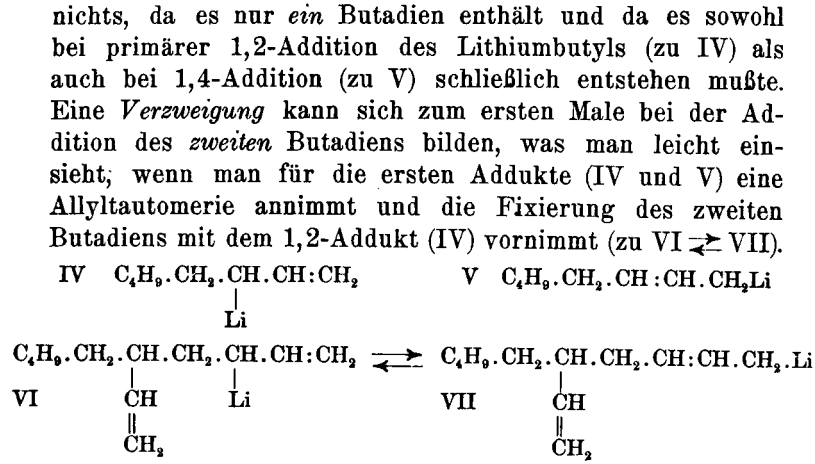
Jeder 1,2-Einbau eines Butadiens inmitten einer längeren Kette aneinanderhängender Butadiene führt zur Heraus-

bildung einer Vinyl-, oder, nach der Hydrierung, Äthylseitenkette:



Es war daher naheliegend, aus dem offensichtlich *verzweigten* Bau der aus Butadien und Lithiumbutyl erhaltenen Substanzen auf das Vorkommen von 1,2-Eingliederungen zu schließen.

Die Isolierung des n-Octans besagte demgegenüber nichts, da es nur *ein* Butadien enthält und da es sowohl bei primärer 1,2-Addition des Lithiumbutyls (zu IV) als auch bei 1,4-Addition (zu V) schließlich entstehen mußte. Eine *Verzweigung* kann sich zum ersten Male bei der Addition des *zweiten* Butadiens bilden, was man leicht einsieht, wenn man für die ersten Addukte (IV und V) eine Allyltautomerie annimmt und die Fixierung des zweiten Butadiens mit dem 1,2-Addukt (IV) vornimmt (zu VI $\rightleftarrows$ VII).



Das — scheinbare — Fehlen von n-Paraffinen mit mehr als 8 C-Atomen in den auf der Grundlage des Lithiumbutyls gewonnenen Gemischen hätte damals ohne weiteres durch die Annahme einer *ausschließlichen* 1,2-Addition der Butadiene erklärt werden können. Dies geschah deshalb nicht, weil analoge Versuche mit der Basis des *Benzyllithiums* gewisse, wenn auch geringfügige Anteile *normaler* Benzyl-Paraffine geliefert hatten. So wurden aus den Ergebnissen *beider* Versuchsserien der Schluß auf das Vorkommen von 1,2- *und* 1,4-Bausteinen in den Polymerisaten gezogen. Hiernach mußte das Fehlen der n-Paraffine mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen in den Lithiumbutyl-Polymeri-

saten lediglich auf die experimentelle Schwierigkeit zurückgeführt werden, kleine Mengen der n-Paraffine neben großen Quantitäten verzweigter Isomerer nachzuweisen.

Um die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung zu prüfen, und um gleichzeitig die Frage nach dem zahlenmäßigen Verhältnis der 1,2- und 1,4-Eingliederungen einer Klärung näher zu bringen, untersuchten wir nunmehr mit besonderer Ausführlichkeit die „Dodecanfraktion" der vom Lithiumbutyl herstammenden Paraffine. Hier hatten wir mit besonders einfachen Verhältnissen zu rechnen, da diese Fraktion unseren Vorstellungen gemäß lediglich aus 2 Gliedern, dem n-Dodecan und dem 5-Äthyldecan bestehen konnte, die sich aus den beiden doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen (VIII und IX) bei der Hydriernng bilden.

VIII $C_4H_9.CH_2.CH{:}CH.CH_2.CH_2.CH{:}CH.CH_3$

IX $C_4H_9.CH_2.CH(CH{=}CH_2).CH_2.CH{:}CH.CH_3$

X $C_4H_9.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$

Die Untersuchung begann mit der Herausarbeitung des für die Bildung von möglichst viel der Dodecanfraktion optimalen molaren Verhältnisse von Lithiumbutyl zu Butadien. Es zeigte sich, daß — in ätherischer Lösung, in der zunächst stets gearbeitet wurde — die Anwendung von 1,75 Mol Butadien die besten Ausbeuten von etwa 30 Proc. der Gesamtreaktionsprodukte an Dodecanfraktion liefert. Hiernach wurde dann eine größere Menge dieser Fraktion einer sehr sorgfältigen wiederholten Destillation i. V. durch eine Widmer-Kolonne unterworfen. Sie teilte sich hierbei in zwei deutlich voneinander verschiedene Anteile auf, deren Eigenschaften in der nachfolgenden Tab. 1 in Reihe 2 und 3 wiedergegeben sind. Der höher siedende Kohlenwasserstoff ist ohne weiteres als n-Dodecan (vgl. Reihe 1) erkennbar (Mischprobe).

Das in der niedrig siedenden Fraktion vermutlich vorliegende 5-Äthyldecan war noch nicht bekannt. Wir stellten es zum Vergleich auf dem durch folgende Formelreihe gekennzeichneten Wege her:

$$C_5H_{11}.CO.C_2H_5 \xrightarrow{(C_4H_9.MgCl)} C_5H_{11}.C(OH)(C_2H_5)(C_4H_9)$$

$$\xrightarrow{(-H_2O)} C_5H_{11}.C(C_2H_5):CH.C_3H_7 \xrightarrow{(Hydrierung)} C_5H_{11}.CH(C_2H_5).C_4H_9$$

Seine Eigenschaften (vgl. Reihe 4) stimmen weitgehend mit denen unseres aus Butadien erhaltenen Produktes überein.

Tabelle 1.

Kohlenwasserstoff	Siedep.	Schmelzp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}
1. n-Dodecan (synthetisch)	104,6° (20 mm)	−10,1	0,7494	1,4217
2. n-Dodecan (aus Butadien)	104,6° (20 mm)	−10,1	0,7498	1,4216
3. 5-Äthyldecan (aus Butadien)	94,7° (20 mm)	flüssig	0,7553	1,4234
4. 5-Äthyldecan (synthetisch)	94,7° (20 mm)	„	0,7560	1,4251

Da bei flüssigen isomeren Kohlenwasserstoffen der Eigenschaftsvergleich *allein* zur sicheren Identifizierung nicht ausreicht, haben wir noch einen zweiten — chemischen — Beweis für die Richtigkeit der Formulierung des niedrig siedenden Dodecans als 5-Äthyldecan geführt: Wir studierten den oxydativen Abbau seiner doppelt ungesättigten Vorstufe, der wir Formel (IX) zuzusprechen hatten. Um dies durchführen zu können, mußte die Trennung in den normalen und verzweigten Anteil durch sorgfältige fraktionierte Destillation auch auf die unhydrierten Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{22}$ ausgedehnt werden. Sie gelang hier ebenfalls und ergab überdies gewisse Anzeichen vorhandener *cis- trans*-Isomerie, worauf in einer späteren Arbeit zurückzukommen sein wird. Die niedrig siedenden Anteile des Dodekadiens lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure einwandfrei *Mono-n-amyl-bernsteinsäure* (X). Sie bestehen daher aus *5-Vinyl-n-decen-(2)* (IX), womit auch die Konstitution des Hydrierungsproduktes als 5-Äthyldecan sichergestellt ist.

Damit war nochmals mit völliger Eindeutigkeit das Vorkommen von 1,2- *und* 1,4-Eingliederungen des Butadiens

nachgewiesen, und es konnte nunmehr auch sofort die Frage nach der Häufigkeit der beiden Bauprinzipien überschlagsweise geklärt werden: Die Dodekanfraktion bestand zum *überwiegenden* Teil aus Äthyldecan. Soweit unsere noch unvollkommene Fraktioniermethode eine Schätzung zuließ, ergab sich das Mengenverhältnis der 2 Anteile zu etwa 3:1 bis 4:1.

Darf man nun diese Zahlen ohne weiteres mit dem Verhältnis der Häufigkeit der beiden Arten von Butadienbausteinen auch in wesentlich langkettigeren (aber sonst unter gleichen Bedingungen gewonnen) Polymerisaten gleichsetzen? Hierüber kann man Sicheres zunächst nicht angeben, doch ergibt sich die Zulässigkeit dieses Schlusses mit großer Wahrscheinlichkeit aus folgender Überlegung: Das reaktionsfähige Molekülende des wachsenden Lithiumalkyl-Polymerisats hat unabhängig von der Länge des Moleküls stets genau die gleiche Konstitution, nämlich, unter Beachtung der möglichen Allyltautomerie

$$R\ldots CH_2—\underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{CH}}.CH=CH_2 \quad \text{oder} \quad R\ldots CH_2.CH:CH.CH_2.Li$$

und es dürfte die Art seiner Reaktion entweder von R ganz unabhängig sein oder sich bei wachsendem R bald einer Grenze nähern.

Eine experimentelle Prüfung dieses Schlusses könnte durch sorgfältige quantitative Zerlegung der Hexadecan-, Eicosan- usw. Fraktionen in die Einzelbestandteile nach dem Muster der oben beschriebenen Untersuchung erfolgen. Da aber die Zahl der denkbaren Isomeren mit der Zahl der angegliederten Butadiene rasch wächst (bei $C_{16}H_{34}$ sind es 4, bei $C_{20}H_{42}$ 8 Isomere), ist eine solche Aufgabe sehr schwierig. wenn nicht unmöglich.

Die Prüfung ist aber auch in anderer — mehr summarischer — aber nicht weniger sicherer Weise möglich, worauf wir weiter unten zurückkommen werden. Es wird sich ergeben, daß die „Extrapolation" von der Angliederung des zweiten Butadiens auf die Art der Angliederung der weiteren Butadiene berechtigt ist.

Nach der Aufklärung der Zusammensetzung der Dodecanfraktion wandten wir uns dem Problem der Beeinflussungsmöglichkeit des Polymerisationsverlaufs durch die äußeren Versuchsbedingungen zu. Es ist nach dem Vorhergegangen ohne weiteres klar, daß diese Versuche auf die jeweilige Herausarbeitung der Dodecanfraktion und deren quantitative Zerlegung in die beiden oben beschriebenen Isomeren hinauszulaufen hatten.

Es erscheint gewagt, eine derartige Untersuchung auf die quantitative fraktionierte Destillation zweier um knapp 10° verschieden siedender Isomerer zu gründen, von denen — wollte man nicht einen ganz erheblichen Materialaufwand treiben — jeweils nur relativ kleine Mengen (von höchstens 30—50 ccm) zur Verfügung stehen konnten. Wir wollen hier auch offen zugeben, daß wir uns infolge fehlerhafter Anwendung dieser Methode zunächst in der Ausdeutung unserer Ergebnisse mehrfach geirrt haben und daß erst ein zeitraubendes Sonderstudium der „Destillieranalyse" zu klaren und widerspruchslosen Resultaten geführt hat.

Im Sinne gewisser früher von Ziegler, Dersch und Wollthan entwickelter theoretischer Vorstellungen haben wir zunächst den Einfluß der Geschwindigkeit der Angliederung der Butadiene an das Lithiumbutyl auf den Bau der Polymerisate geprüft. Wir gingen von der Annahme einer Tautomerie der metallorganischen Molekülenden im Sinne der Formeln IV und V aus und vermuteten, daß die beiden Isomeren im Gleichgewicht in verschiedenen Mengen vorhanden sein könnten und daß sie mit verschiedener Geschwindigkeit reagierten. Bei sehr allmählicher Butadienzugabe hätte dann unter fortwährender Verschiebung des Gleichgewichts vornehmlich das Isomere von der größten Reaktionsgeschwindigkeit reagieren müssen. Hielt man umgekehrt die Butadien-Konzentration hoch, so konnte der Fall eintreten, daß das Tempo der Addition des Butadiens die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung der Isomeren übertraf: dann hätte möglicherweise ein der wahren Lage des Tautomeriegleichgewichts entsprechendes Reaktionsprodukt entstehen können. Dabei wurde die plausible

Annahme gemacht, daß das *energiereichere*, im Gleichgewicht benachteiligte Isomere das reaktionsfähigere sein würde.

Bei den ersten Versuchen zur Aufklärung der Natur der Dodekanfraktion hatten wir bei 30° in 1 Liter einer 1-molaren ätherischen Lithiumbutyllösung während einer Zeit von 41 Minuten 1,75 Mole Butadien eingeleitet. Jetzt wurden gleiche Butadienmengen im Verlaufe von wenigen Minuten bis zu 80 Stunden zugegeben.

Die Resultate schienen zunächst in die oben diskutierte Richtung zu deuten, wir fanden auch — in Übereinstimmung mit der Tautomerievorstellung — eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Dodekanfraktion von dem bei der ersten Umsetzung verwandten Lösungsmittel. Es blieben jedoch gewisse Widersprüche bestehen, die uns, wie oben angedeutet, zwangen, das Verfahren der „Destillationsanalyse" einer kritischen Prüfung zu unterziehen, die unsere ersten Versuche über den Einfluß der äußeren Versuchsbedingungen auf die Konstitution der Polymerisate sehr bald zu einer „Episode" der Gesamtarbeit herabsinken ließen.

Die erste Trennung der beiden Dodekane durch Fraktionierung an der normalen Widmer-Kolonne war mit ziemlich großen Mengen durchgeführt worden. Unter diesen Umständen wird das Resultat, wie sich später zeigte, einigermaßen zuverlässig. Stehen keine großen Mengen zur Verfügung, so muß man mit ganz anderen Fraktioniereinrichtungen arbeiten. Es gelang uns, nach gewissen amerikanischen Vorbildern schließlich eine (ingesamt 1 m hohe) Kolonne zu bauen, die es gestattete, 20—30 ccm Dodecangemisch in einmaliger (allerdings etwa 24 Stunden dauernder) Destillation mit einer wenige Procente betragenden Genauigkeit quantitativ zu trennen.

Das Verfahren wurde an Gemischen der beiden synthetischen Kohlenwasserstoffe ausprobiert, deren Zusammensetzung jeweils nur dem einem von uns (Ziegler) bekannt war. Wir nahmen sogenannte „Destillationskurven" auf, von denen wir in Fig. 1 3 „Testkurven" bekannter Gemische zeigen, aus deren Betrachtung man sich ohne weiteres ein Urteil über die Zuverlässigkeit unserer Resultate wird machen können.

Die Kurven entstehen durch Auftragen des Siedepunkts gegen die jeweils überdestillierte Menge. Für die Schärfe der Trennung ist die Steilheit des mittleren Kurvenstücks maßgebend. Zur Bestimmung der Zusammensetzung unserer Mischungen fällten wir vom Mittelpunkt des Steilstücks das Lot, ein Verfahren, wie es von S. Young[1]) vorgeschlagen und an vielen Beispielen für richtig befunden worden ist.

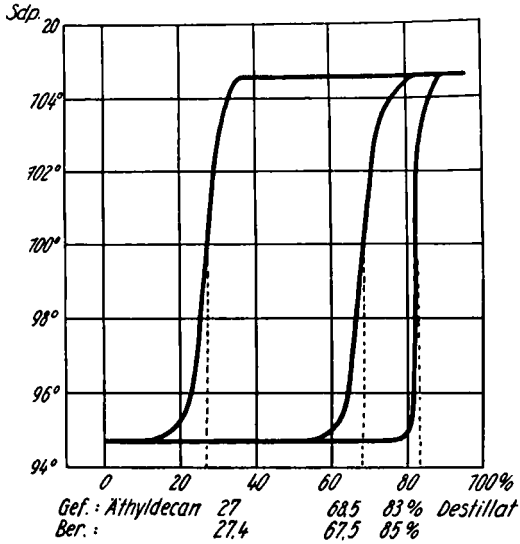


Fig. 1.
Quantitative Trennung von Äthyldecan und n-Dodecan durch Destillation.

Die unter der Fig. 1 angegebene Auswertung der Kurven ergibt beim Vergleich mit der wahren Zusammensetzung ein Bild von der Genauigkeit. Eine gute Kontrolle war überdies gegeben durch Schmelzpunktbestimmungen der höchsten (n-Dodecan)-Fraktion. Diese zeigte bei den Testversuchen wie auch bei den späteren aus Butadien gewonnenen Produkten stets innerhalb gewisser enger Grenzen den richtigen Schmelzpunkt von rund $-10°$.

[1]) S. Young u. W. Prahl, Theorie und Praxis der Destillation, Berlin 1932, S. 118, 120.

Nach Ausarbeitung dieser Methode wurden dann die Versuche der Addition von Butadien an Lithiumbutyl unter verschiedenen äußeren Bedingungen wiederholt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Tabelle 2.

Nr.	Temp. in °	Dauer	% Äthyl-decan	% n-Dodecan	Lösungsmittel
1	60—72	momentan	53,2	46,8	Diäthyläther
2	25—30	41 Min.	73	27	Diäthyläther
3	25—30	6,3 Std.	75,5	24,5	Diäthyläther
4	26—27	80 Std.	80	20	Diäthyläther
5	25—30	6,3 Std.	79	21	Benzol
6	25—30	6,3 Std.	80	20	Hexahydrotoluol

Das Ergebnis ist außerordentlich einfach: Abgesehen von Versuch 1 mit sehr rascher Butadienzugabe, der aber — aus bestimmten Gründen — gleichzeitig unter etwas erhöhter Temperatur durchgeführt worden war, sind sämtliche Dodecanfraktionen ähnlich zusammengesetzt. Weder läßt sich ein erheblicher Einfluß der Geschwindigkeit der Butadienangliederung, noch — innerhalb der geringen zur Verfügung stehenden Variationsmöglichkeiten — ein solcher des Lösungsmittels nachweisen. Besonders die letzte Tatsache ist bemerkenswert, da der Übergang etwa von Äther zu Benzol als Reaktionsmedium erfahrungsgemäß in mehrfacher Hinsicht von großem Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der organischen Lithium-Verbindungen zu sein pflegt.

Das zahlenmäßige Verhältnis der 1,2- und 1,4-Eingliederung ändert sich — bis auf die eine Ausnahme — nur sehr wenig und beträgt etwa 3 : 1 bis 4 : 1.

Wie ist demgegenüber die Ausnahme des Versuchs 1 zu deuten? Eine Erhöhung der allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeit war hier durch 2 Maßnahmen angestrebt worden.

1. Durch höhere Versuchstemperatur und 2. durch ein plötzliches Einschießen des gesamten Butadiens in die (in einem Autoklaven befindliche) Lithiumbutyllösung. Durch die Reaktionswärme steigert sich dabei die Temperatur auf 72°.

Da alle übrigen Versuche stets bei 25—30° ausgeführt worden waren, konnte in Anbetracht aller übrigen Erfahrungen der andersartige Ausfall von Versuch 1 nur eine *Folge der erhöhten Versuchstemperatur* sein. Demnach würde Temperaturerhöhung die 1,4-Eingliederungen, Abkühlung die 1,2-Addition des Budatiens begünstigen.

Diese Folgerung wurde sofort geprüft und als richtig befunden:

Setzt man Lithiumbutyl (in Benzol) unter sonst genau gleichen Bedingungen bei 100° (im Autoklaven) mit Butadien um, (wobei die Temperatur bis 115° steigt), zersetzt mit Wasser und hydriert die erhaltenen Gemische der ungesättigten Produkte (in Essigester), so findet man nach dem Abkühlen und Öffnen des Hydrierautoklaven im Reaktionsgemisch bereits Ausscheidungen krystallisierter höherer Paraffine vor, die sich durch Filtration abtrennen lassen, ein Anblick, völlig verschieden von dem, den sämtliche anderen ähnlichen Hydrieransätze bieten. Nach dem Wegdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine vaselineähnliche Masse, aus der sich nun ohne große Schwierigkeiten die ganze Reihe der einheitlichen normalen Paraffine von der Formel $(C_4H_8)_nH_2$ vom Octan bis hinauf zum Octacosan ($C_{28}H_{58}$) herausarbeiten ließen, ein Ergebnis, das zugleich eine neue eindrucksvolle Bestätigung der stufenweisen „metallorganischen" Synthese der Lithiumalkyl-butadien-Polymerisate und ein Beweis für das Vorherrschen der 1,4-Addition bei der erhöhten Versuchstemperatur ist.

Die wie üblich zunächst vom Octan und von den Hexadecanen im ganzen abgetrennte Dodecanfraktion wurde bereits beim Abkühlen in Kältemischung fest und taute bei $-20°$ endgültig wieder auf (n-Dodecan Schmelzp. $-10°$). Ihre weitere „Feinzerlegung" ergab einen Gehalt von mindestens 80 Proc. n-Dodecan vom Schmelzp. $-10°$.

Eine 100-proc. 1,4-Polymerisation bedeutet dies zwar noch nicht, aber doch ein Ergebnis, das die Erreichung dieses Zieles in Aussicht stellt. Die Möglichkeiten des Weiterkommens sind vorläufig noch durch die mangelhafte thermische Beständigkeit des Lithiumbutyls begrenzt, das

die Temperatur von 100° in Benzol gerade noch so lange verträgt, wie es für die Durchführung des zuletzt beschriebenen Versuchs notwendig ist. Vermutlich wird man aber durch Wahl anderer Lösungsmittel und anderer Lithiumverbindungen noch ein Stück weiter kommen können.

Die bisher beschriebenen Versuche gestatten nun auch, die Frage — wenigstens grundsätzlich — zu beantworten, ob die aus der Zusammensetzung der Dodecanfraktion abgeleiteten Verhältniszahlen für die Häufigkeit der 1,2- und 1,4-Angliederungen des Butadiens auch für die Bildung höher molekularer Produkte Gültigkeit haben.

Ist q der Bruchteil der 1,4-Angliederungen der Butadiene, wie er aus dem Anteil des n-Dodecans innerhalb der Gesamtmenge der Dodecane abgeleitet werden kann, und ist dieser Bruchteil — was zu prüfen ist — für die Gesamtheit der späteren Fixierungen von Butadienen innerhalb eines Versuchs derselbe, so wird, wie man leicht einsieht, der Anteil des n-Hexadecans innerhalb der Gesamtheit der vorhandenen Hexadecane q^2, der des n-Eicosans innerhalb der Eicosane q^3 sein usw. Allgemein ergibt sich für die auf Basis Lithiumbutyl gewonnenen Kohlenwasserstoffe der Formel $(C_4H_8)_nH_2$ der jeweilige Anteil der Produkte mit völlig normaler Kette innerhalb der gesamten Kohlenwasserstoffe von einer bestimmten Molekulargröße zu q^{n-2}. Für Versuche bei niederer Temperatur gilt, wie wir oben sahen, $q \sim 0{,}25$, für 100° $q \sim 0{,}8$. Daraus berechnen sich folgende Anteile der normalen Kohlenwasserstoffe von Dodecan bis zum Octacosan (jeweils innerhalb der Gesamtheit der Kohlenwasserstoffe einer Gruppe).

Kohlenwasserstoff	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	C_{28}
30°	0,25	0,0625	0,0156	0,004*)	0,001
100°	0,8	0,064	0,50*)	0,40	0,32

*) abgerundet.

Man erkennt ohne weiteres, daß die normalen Paraffine bei den 30°-Versuchen sehr rasch praktisch verschwinden müssen, wie dies den früheren Ergebnissen von Ziegler und Wollthan entspricht. Man hätte allenfalls noch gewisse Aussichten, das n-Hexa-decan aus 30°-Polymerisaten abzuscheiden. Ebenso stehen aber auch die tatsächlichen Beobachtungen beim 100°-Versuch mit der zweiten Reihe der obigen Tabelle in bestem Einklang: Wir sind zwar

noch weit davon entfernt, die jeweiligen Anteile der höheren normalen Paraffine quantitativ bestimmt zu haben. Allein bereits die Tatsache, daß wir diese Substanzen bis zum Octacosan nach präparativen Methoden und in Mengen von meist immerhin einigen Procenten der *Gesamtpolymerisate* herauszuarbeiten vermochten, deutet darauf hin, daß die Reihe 2 sich kaum allzusehr von den tatsächlichen Verhältnissen entfernen dürfte. Beim Vorhandensein von wesentlich weniger der normalen Paraffine wäre das Ergebnis der präparativen Versuche kaum verständlich.

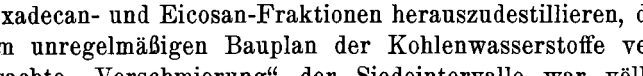
Andererseits ist nach obiger Zusammenstellung aber auch zu fordern, daß — in den höheren Fraktionen — noch ein erheblicher Unterschied zwischen den aus Butadien erhaltenen Produkten und den früher zusammen mit Wollthan untersuchten Gemischen synthetischer n-Paraffine vorhanden sein muß. Dies ist auch der Fall. Denn Wollthans Mischungen der höheren Paraffine $C_{4n}H_{8n+2}$ waren fest, während die hier untersuchten Produkte vaselinähnliche Massen darstellten, wie es selbstverständlich ist, wenn sie (vgl. die Zusammenstellung) zu 60—70 Proc. und mehr aus *öligen* Kohlenwasserstoffen bestehen. Nach der Abtrennung der festen Paraffine blieben auch stets ansehnliche Mengen von Ölen übrig.

Das qualitative Gesamtbild der Butadienpolymerisate steht somit in Einklang mit der Annahme einer gleichbleibenden Häufigkeit der 1,2- und 1,4-Eingliederungen der Butadiene über das gesamte bisher untersuchte Gebiet des Kettenwachstums hinweg. *Wesentliche* systematische Verschiebungen der für den Anfang der Reaktion gültigen Zahlen in der einen oder anderen Richtung hätten in den höheren Fraktionen zu einem wesentlich anderen Bild führen müssen.

Eine exakte Beantwortung der Frage wird neue Versuche nötig machen, die vor allem auf eine quantitative Bestimmung der *Gesamtmenge* der normalen Paraffine werden hinzielen müssen. Derartige Untersuchungen sind geplant. Es wird dann auch nötig sein zu prüfen, ob vielleicht höhere mono- oder Poly-äthyl-paraffine fest sind und somit

normale Paraffine vortäuschen können. Vorläufig ist kein Grund vorhanden, diese Frage zu bejahen.

Hatte *Erhöhung* der Temperatur zur Vermehrung der 1,4-Bausteine in den „Polymerisaten" geführt, so war folgerichtig von einer wesentlichen Temperaturerniedrigung ein Umschlagen des Reaktionsbildes in die Richtung der Bildung reiner 1,2-Polymerisate zu erwarten. Tatsächlich lieferte ein bei — 50° durchgeführter Versuch jetzt eine aus 95 Proc. Äthyldecan und nur 5 Proc. des normalen Kohlenwasserstoffs bestehende Dodecanfraktion. Das Siedeverhalten der höheren Fraktionen war — wie zu erwarten — bei Vorhandensein von so wenig normalen Produkten ein ganz anderes, als in den früheren mit Wollthan durchgeführten Versuchen: Es gelang ohne jede Schwierigkeit, einheitlich siedende Hexadecan- und Eicosan-Fraktionen herauszudestillieren, die vom unregelmäßigen Bauplan der Kohlenwasserstoffe verursachte „Verschmierung" der Siedeintervalle war völlig verschwunden. Diese Substanzen dürften folgerichtig als die fast reinen Kohlenwasserstoffe *5,7-Diäthyldodecan* (XI) und *5,7,9-Triäthyl-tetradecan* (XII)



anzusprechen sein. Daß sich — wie früher vermutet — bei uneinheitlichem Aufbauprinzip die verschiedenen höheren Fraktionen stark ineinander „verzahnen" müssen, ersieht man aus dem folgenden Vergleich der Siedepunkte normaler und verzweigter Hexadecane und Eicosane. Das höchstsiedende Hexadecan siedet nur noch 10° niedriger als das am stärksten verzweigte Eisosan.

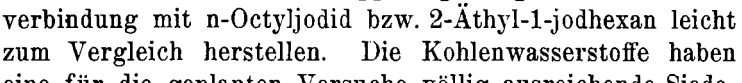
Verzweigtes Hexadecan (XI)	135—136°/17 mm
Normales Hexadecan	158—159°/17 mm
Verzweigtes Eicosan (XII)	167—171°/17 mm
Normales Eicosan	207—208°/17 mm

Das Problem der Lenkung der Polymerisation des Butadiens in der 1,2- bzw. 1,4-Richtung ist durch die geschilderten Versuche im Prinzip gelöst und damit ein Aus-

gangspunkt für die Bearbeitung weiterer Fragen aus dem Gebiete der Butadienpolymerisation gewonnen, von denen in der vorliegenden Arbeit noch zwei eine Beantwortung finden sollen.

Zunächst interessierte es, zu wissen, wie der Verlauf der Butadienangliederung bei Anwendung anderer Alkalimetalle als Reaktionszentren ist. Wir sind in dem Zusammenhang auf das in früheren Arbeiten vielfach bewährte und sehr leicht zugängliche Phenylisopropyl*kalium* zurückgekommen, da es auch heute noch schwer ist, organische Natriumverbindungen von einer für diese Versuche geeigneten Konstitution im Maßstabe größerer präparativer Versuche herzustellen.

Die dem n-Dodecan und 5-Äthyldecan der obigen Versuche entsprechenden beiden Kohlenwasserstoffe aus Phenylisopropylkalium und 2 Mol. Butadien sind XIII und XIV.



XIII XIV

Sie lassen sich durch Koppelung der genannten Kaliumverbindung mit n-Octyljodid bzw. 2-Äthyl-1-jodhexan leicht zum Vergleich herstellen. Die Kohlenwasserstoffe haben eine für die geplanten Versuche völlig ausreichende Siedepunktsdifferenz von 11°. Ihre Trennung an der Kolonne mußte bei 5 mm Druck durchgeführt werden, wobei die Siedepunkte 139° bzw. 128° waren.

Die quantitative Destillation der entsprechenden aus Butadien gewonnenen Phenylisopropyloctane lieferte, wie zu erwarten war, 2 Fraktionen von den richtigen Siedepunkten dieser beiden Kohlenwasserstoffe. Der Einfluß der Temperatur der Ausgangsreaktion auf das Mengenverhältnis der beiden Kohlenwasserstoffe ist dabei genau der gleiche, wie bei den Versuchen auf der Basis Lithiumbutyl. Im folgenden Diagramm (Fig. 2) gibt die linke Hälfte nochmals eine Übersicht über alle wesentlichen Versuche mit Lithiumbutyl, die rechte eine solche der Ansätze mit Phenylisopropylkalium.

Die Gesamtbilder passen ausgezeichnet zueinander. Auch die quantitative Übereinstimmung der beiden Versuchsserien ist nicht schlecht:

Temperatur	− 70°	− 50°	+ 30°	+ 35°	+ 60°	+ 80°	+ 110°
% n-Kohlenwasserstoff	~ 12*	8	20	25*	47	75*	85

* K-Versuche, die anderen Li-Versuche.

Die beiden Zahlenreihen lassen sich widerspruchslos ineinander schieben mit der einzigen Ausnahme der beiden Anfangspunkte. Hier wurde trotz tieferer Temperatur im K-Versuch etwas mehr n-Kohlenwasserstoff gefunden. Die

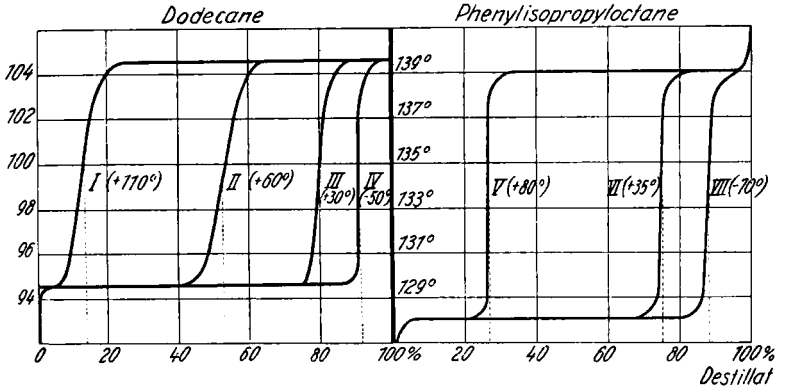


Fig. 2.

Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe aus Butadien.

Abweichung ist aber belanglos, da gerade hier, bei sehr wenig der einen Komponente, die Fehler groß sind, und man aus der Gestalt der diesem Wert entsprechenden Kurve VII der Fig. 2 ersehen kann, daß das zur Destillation gelangte Material offenbar auch noch ein wenig einer Fraktion mit 3 Butadienen enthalten hat, was den Wert 12 Proc. für − 70° und Kalium unsicher machen muß.

Im übrigen kann man bei diesen Versuchen mit Phenylisopropylkalium keine so hohen Temperaturen anwenden, wie mit Lithiumbutyl. Die Experimente lassen sich nämlich nur dann richtig durchführen, wenn die Hauptreaktion zwischen Butadien und metallorganischer Komponente erst

nach erfolgter Mischung einsetzt. Die Reaktionsfähigkeit der organischen Kaliumverbindungen ist nun bei Temperaturen über 80° so groß, daß auch die intensivste Rührung nicht mehr ausreicht, um das Butadien schnell genug in der Lösung des Organometalls zu verteilen. Dann findet aber einfach an der Einlaufstelle des Butadiens eine weitgehende Polymerisation des Diolefins statt, und der Hauptanteil des Phenylisopropylkaliums bleibt unverändert.

Umgekehrt lassen sich die Reaktionen bei sehr tiefen Temperaturen besser am Phenylisopropylkalium studieren.

Wir fassen zusammen: Von allen untersuchten Einflüssen, nämlich 1. Temperatur, 2. Geschwindigkeit der Butadienzugabe, 3. Art des Lösungsmittels, 4. Art des Alkalimetalls, ist allein die Temperatur für die Konstitution der entstehenden Polymerisate ausschlaggebend. Die Wirkung des technisch so wichtigen Natriums wurde dabei allerdings aus äußeren Gründen zunächst noch nicht untersucht, doch dürfte die Intrapolation vom Lithium und Kalium auf dieses Metall wohl erlaubt sein.

Dieses Ergebnis wurde erzielt mit Hilfe einer Methode, die von dem klassischen Verfahren zur Konstitutionsermittlung polymerer Diolefine, der Spaltung durch Ozon, völlig verschieden ist. Ihre Entwicklung war — worauf früher schon hingewiesen wurde — notwendig, da die Ozonisierung der Alkalimetallpolymerisate keine durchsichtigen Ergebnisse geliefert hatte. Es hängt dies offenbar mit der jetzt erwiesenen Tatsache zusammen, daß derartige Produkte, sofern sie nicht gerade bei höherer Temperatur hergestellt sind, nur relativ wenige Doppelbindungen in der Hauptkette enthalten und somit nicht wirksam genug zerkleinert werden können. Allerdings müßten die Vinylseitenketten Formaldehyd liefern. Dieses Produkt tritt aber nicht in der richtigen Menge auf. Worauf dies zurückzuführen ist, kann vorläufig nicht gesagt werden. Aus einem bei Zimmertemperatur vermittels Phenylisopropylkalium gewonnenen, ziemlich hochmolekularen Polymerisat hat der eine von uns mit Dersch früher 10 Proc. der auf reines 1,4-Produkt berechneten Theorie an Bernsteinsäure durch Ozonspaltung erhalten.

Dies ist gemäß den neu gewonnenen Erkenntnissen gar nicht so wenig, sondern etwa 50 Proc. d. Th.

Es war jetzt naheliegend, den *Ozonabbau* von Hochtemperaturpolymerisaten zu studieren, da diese wieder Bernsteinsäure in erheblichen Quantitäten liefern mußten.

Unsere Ergebnisse in dieser Richtung bestätigen die Erwartungen. Lithiumbutyl-Polymerisate, die bei etwa 150° hergestellt waren, lieferten ohne jede Schwierigkeit etwa 60 Proc. d. Th. an Bernsteinsäure, also 6-mal mehr, als früher erhalten worden war. Dabei haben wir die Ozonreaktion noch keineswegs mit besonderer Sorgfalt durchgeführt, und wir möchten deshalb annehmen, daß es leicht sein wird, die Ausbeuten zu steigern. Es ist dabei zu bedenken, daß Succindialdehyd, der ja erstes Produkt der Ozonspaltung ist, eine recht empfindliche Substanz ist, von der man voraussichtlich im Verlaufe der Nachoxydation und Aufarbeitung einiges verliert.

Andererseits konnte aus einem — 70°-Polymerisat mit Ozon keine Spur Bernsteinsäure erhalten werden.

Diese Resultate bestätigen somit unsere auf ganz andere Weise gewonnenen Schlußfolgerungen. Man wird daher in Zukunft auch den Ozonabbau wieder mit Erfolg für die Konstitutionsermittlung von Butadienpolymerisaten heranziehen können, wobei allerdings jetzt die Frage nach dem Verbleib des Formaldehyds aus den Vinylseitenketten vordringlich zu bearbeiten wäre.

Unsere Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt. Vor allem soll der bei den Alkalipolymerisationen so wichtige Temperatureinfluß auch bei ganz andersartiger Durchführung der Polymerisation geprüft werden. Ferner wird es reizvoll sein, den Einfluß der Konstitution der Polymerisate auf deren Eigenschaften zu studieren.

Wir wollen zum Schluß noch kurz auf eine Erscheinung zurückkommen, die der eine von uns früher zusammen mit Dersch und Wollthan beobachtet hat: Bei der Hydrierung von Lithiumbutyl-Butadienpolymerisaten mit milde wirkenden Kontakten wurden etwa 10 Proc. der vorhandenen Doppel-

bindungen als ziemlich schwer hydrierbar festgestellt. Die früher geäußerte Vermutung, daß diese etwa in der Form von Vinylseitenketten vorliegen könnten, läßt sich heute nicht mehr aufrecht erhalten, da bei den damals untersuchten Produkten nach der Art ihrer Herstellung sicherlich viel mehr als nur 10 Proc. der Doppelbindungen in Form von Vinylseitenketten vorgelegen haben müssen. Wir neigen heute mehr zu der Annahme, daß die schwer hydrierbaren Doppelbindungen an Stellen des Moleküls von besonderem sterischem Aufbau geknüpft sind und werden auf diese Frage später zurückkommen.

Nach Abschluß dieser Untersuchung erhalten wir Kenntnis von dem Vortrag von R. Hill vor der Faraday-Society in London (17.—19. April 1939) über eine Arbeit von Hill, Lewis und Simonsen über „Butadien-Polymere und die Aufklärung ihrer Struktur durch Ozonolyse". Soweit sich nach dem Referat in der Z. Ang.[1]) beurteilen läßt, stimmen die Ergebnisse dieser Autoren hinsichtlich der rein thermischen Hochtemperaturpolymerisate mit unseren Erfahrungen überein. Man könnte hiernach die von uns für die Alkalipolymerisation begründete Temperaturregel auch auf andersartig gewonnene Polymerisate verallgemeinern, worauf auch gewisse ältere Ergebnisse von Harries hinweisen.

Nach mündlichen Diskussionen mit Kautschuktechnikern sollen für die Emulsionspolymerisate andersartige Gesetze gelten. Diese Art der Polymerisationsdurchführung hat vermutlich einen besonderen, eigenartigen Mechanismus. Vielleicht wird man einmal aus der Gültigkeit oder Ungültigkeit unserer Temperaturregel auf Ähnlichkeit oder Verschiedenheit der Mechanismen verschiedener Polymerisationsarten schließen können.

Beschreibung der Versuche.

1. Versuche mit Lithiumbutyl (Grimm).

Umsetzung von Butadien mit Lithiumbutyl.

Das zu den Versuchen notwendige *Lithiumbutyl* stellten wir regelmäßig in an sich bekannter Weise[2]) aus Lithiumschnitzeln und Butyl-

[1]) Z. Ang. **52**, 532 (1932). [2]) A. **479**, 135 (1930).

chlorid in thiophenfreiem Benzol her. Für größere Ansätze — wir bereiteten bis zu 6 Mol. auf einmal — verwendet man zweckmäßig eine größere Woulffsche Flasche aus wärmebeständigem Glas als Reaktionsgefäß, die mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffzuleitung versehen ist und läßt das Butylchlorid bei 40—50° (unter passender Kühlung von außen, die später entfernt wird) zutropfen. Nach Beendigung der spontanen Reaktion wird bei 40° noch 4 bis 5 Stunden nachgerührt, worauf man die Lösung sich klären läßt. Die in passender Weise unter Luftausschluß abgeheberte klare, etwa 2 molare benzolische Lithiumbutyllösung wird dann im gelinden Vakuum bei 60° Badtemperatur (Ölbad!) auf die Konzentration 9—10 m gebracht, was dem (dickölligen) konzentrierten Lithiumbutyl entspricht[1]).

Für die Umsetzung mit dem Butadien verwendeten wir in der Regel 1 m-Lithiumbutyllösung in dem betreffenden, vorher sorgfältig gereinigten und getrockneten Lösungsmittel. Andere Konzentrationen ergeben aber keinerlei abweichende Resultate. Die absolute Menge verwandten Lithiumbutyls war meist 1 Mol. Für die Mehrzahl der in Tab. 2 zusammengestellten Versuche (und die große Menge ihrer nicht näher beschriebenen Vorläufer) diente als Reaktionsgefäß einfach ein dreihalsiger 2 Liter-Rundkolben mit den nötigen Armaturen (Rührer usw.) und das Butadien wurde eingeleitet. Seine Menge ließ sich durch Differentialmanometer und Uhr bestimmen. Es ist nötig, zwischen Strömungsmesser und Einleitungsrohr jede Gummiverbindung zu vermeiden, da sonst infolge der starken Diffusion des Butadiens durch den Kautschuk Fehler entstehen. Ebenso ist auch beim Manometer jede Gummiverbindung zu vermeiden. Eine geeignete Konstruktion mit leicht auswechselbarer Kapillarer (*K*) für verschiedene Meßbereiche zeigt Fig. 3. Bei sehr lange andauernden Versuchen stellten wir Butadienströme konstanter Geschwindigkeit mit Hilfe der von Ziegler und Jakob[2]) angegebenen Vorrichtung her.

Versuche mit plötzlicher Zugabe des gesamten Butadiens sowie solche bei höherer Temperatur mußten im *Autoklaven* durchgeführt werden. (Bei plötzlicher Zugabe des Butadiens zum Metallalkyl im offenen Gefäß findet explosionsartiges Aufsieden statt.) Wir verwendeten einen Rührautoklaven Hoferscher Konstruktion von 2 Liter Inhalt, dem statt eines Druckrückflußkühlers das „Fallrohr" nach Fig. 4 angeschraubt wurde. Vor der Einführung der Lithiumbutyllösung evakuierten wir den Autoklaven, füllten und spülten mit Stickstoff. Das Fallrohr ist hierbei noch nicht angeschraubt, so daß die luftempfindliche Lösung unter Gegenleiten von Stickstoff durch die freie Öffnung im Deckel eingegossen werden kann. Das Fallrohr trägt oben den Schraubverschluß *S* mit dem engen (eisernen) Rohr *R*, in das der Haken *Hk*

---

[1]) Eindick- und Vorratsgefäß nach A. **473**, 20 (1929).

[2]) A. **511**, 58 (1934). — Figur gilt hier von E bis A.

mit Paraffin eingegossen ist. Am Haken hängt die ziemlich dünnwandige Glasröhre *G* mit dem Butadien. Sie ist durch ein hier nicht gezeichnetes passend geformtes Metallgewicht beschwert.

Nach dem Einfüllen des Lithiumbutyls und dem Aufschrauben des Fallrohrs füllt man Stickstoff bis zu 20 Atü. in den Autoklaven, heizt gegebenenfalls auf die gewünschte Temperatur und setzt den Rührer in Gang. Durch Aufschmelzen des Paraffins in *R* mittels einer Bunsenflamme bringt man die Butadienampulle zum Niederfallen, worauf der Dorn *D* den Boden zerbricht und das Butadien sich mit dem Autoklaveninhalt vermischt. Das aus *R* herausschmelzende Paraffin bleibt

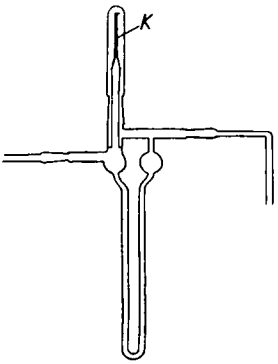


Fig. 3.

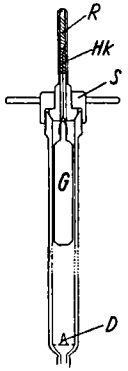


Fig. 4.

beim Herunterfließen vollständig an dem — kalt gehaltenen — Fallrohr hängen. Eine Verunreinigung der Reaktionsmischung findet also nicht statt.

War die Umsetzung zu Ende, so zersetzten wir durch vorsichtige Zugabe von Wasser unter Rühren und Kühlen, trennten schließlich die Lösungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ab und befreiten diese zunächst in geeigneter Weise vom Lösungsmittel.

Alsdann wurde in der Mehrzahl der Fälle — die Ausnahmen ergeben sich unten von selbst — das Octylen i. V. an der Widmer-Kolonne bei guter Kühlung und möglichst niedriger Badtemperatur herausdestilliert. Die im Laufe der Zeit angefallenen erheblichen Mengen dieses Kohlenwasserstoffs sollen noch auf etwa vorhandene Stereoisomere hin untersucht werden. Den gesamten Rückstand hydrierten wir dann im Schüttelautoklaven nach dem Verdünnen mit dem 2-fachen Volum Essigester (D. A. B. VI) bei 150° und 100 bis 120 Atm. Wasserstoff mit Ranay-Nickel, 1—2 g pro Ansatz. Darauf trennten wir nach dem Entfernen des Esters die Dodecanfraktion i. V. an der Widmer-Kolonne von den höher siedenden Anteilen ab.

Ermittlung der Bedingungen für die Bildung von möglichst viel Dodecanfraktion.

Wir setzten in einer Reihe von Vorversuchen Butadien in Äther bei 25—30° mit Lithiumbutyl um (Versuchsdauer 24 Minuten pro Mol. Butadien) und trennten, ohne zu hydrieren, an der Widmer-Kolonne Octylen und Dodecadiene ab. Dabei fingen wir die Dodecadiene zwischen 74 und 90° (9 mm) auf. Die folgende Zusammenstellung lehrt, daß — in Äther — bei Zugabe von 1,75 Mol. Butadien eine optimale Ausbeute (etwa 33 Proc.) an Kohlenwasserstoffen mit 12 Kohlenstoffatomen erhalten werden kann. Dieses Verhältnis ist dann den weiteren Versuchen zugrunde gelegt worden.

Li:Bu = 1:2,5
217 g Kohlenwasserstoffe geben 21 g = 9,7 Proc. Octylen, 39 g = 18 Proc. Dodecadiene, 157 g höher siedende Produkte.

Li:Bu = 1:2,0
181 g Kohlenwasserstoffe gaben 32 g = 17,7 Proc. Octylen, 46 g = 25,4 Proc. Dodecadiene, 103 g = 57 Proc. höher siedende Produkte.

Li:Bu = 1:1,75
177 g Kohlenwasserstoffe gaben 43,5 g = 24,6 Proc. Octylen, 61 g = 34,4 Proc. Dodecadiene, 75 g = 41,2 Proc. höher siedende Produkte.

Li:Bu = 1:1,5
150 g Kohlenwasserstoffe gaben 47 g = 31,4 Proc. Octylen, 50 g = 33,3 Proc. Dodecadiene, 53 g = 35,3 Proc. höher siedende Produkte.

Die Dodecadiene.

Wir fraktionierten 200 g des Dodekadiengemischs vom Siedep. 74—90° (9 mm) i. V. an der Widmer-Kolonne sorgfältig weiter. Es trat — nach mehrmaliger Wiederholung der Operation — Aufspaltung in 2 Hauptfraktionen ein: A. 79—81° (11 mm) 128 g. B. 90—92° (12 mm) 34 g. Diese Fraktionen scheinen mit verbesserten Fraktioniereinrichtungen noch in Stereoisomere aufspaltbar zu sein.

Konstanten. A. (B). $n_\alpha^{20} = 1{,}43835$ (1,44167), $n_{He}^{20} = (1{,}44076$ (1,44477), $n_\beta^{20} = 1{,}44793$ (1,45182, $n_\gamma^{20} = 1{,}45382$ (1,45798), $d_4^{20} = 0{,}7713$ (0,7734).

Die Molekularrefraktionen und -dispersionen sind normal.

Hydrierung. A. 20 g nahmen in 50 ccm Essigester bei Gegenwart von 5 g Palladium-Bariumsulfat 5160 ccm (reduz.) Wasserstoff auf. (Berechnet 5100 ccm). Das Hydrierungsprodukt ist ein farbloses Öl vom Siedep. 84,5°, das auch bei — 80° nicht erstarrt. (Konstanten vgl. Tab. 1, Nr. 3.)

B. Hydrierung unter denselben Bedingungen. Wasserstoffaufnahme gleichfalls theoretisch. Das Endprodukt siedet bei 96—97° (14 mm) und schmilzt im Intervall — 11,5 bis — 11,1°. Beimischung von synthetischem n-Dodecan (aus Laurinalkohol über Dodecylen) vom Schmelzp. — 10,75° ergibt keine Depression. Das Vergleichspräparat zeigt im gleichen Apparat destilliert einen Siedepunkt von 96,5°. Das in späteren Versuchen mit verbesserter Kolonne aus dem Dodecangemisch herausfraktionierte n-Dodecan zeigte den bisher besten Schmelzpunkt von — 10,1°.

Oxydativer Abbau des 5-Vinyl-decens-(2) (Fraktion A).

5 g des Kohlenwasserstoffs lösten wir in 500 ccm Eisessig, erwärmten auf 50—60° und tropften vorsichtig 22 g Chromtrioxyd, mit wenig Wasser verflüssigt, zu. Zur Vollendung der Oxydation wurde schließlich noch einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad erwärmt.

Nach Zugabe von 25 ccm halbkonz. Schwefelsäure dampfte man die Hauptmenge des Eisessigs i. V. ab und wiederholte das Eindampfen noch 2-mal nach Zugabe von je 100 ccm Wasser. Der so vom Eisessig befreiten Lösung entzogen wir die Oxydationsprodukte durch längeres Extrahieren im Schacherl-Apparat mit Äther. Der Extrakt wird mit Natronlauge in saure und neutrale Produkte geschieden, die sauren Produkte werden schließlich 1-mal i. V. destilliert. Unter diesen Umständen geht die n-Amylbernsteinsäure in ihr Anhydrid über, während event. vorhandene 1-basische Säuren erhalten bleiben. Man behandelt daher das Destillat zunächst mit kalter Sodalösung und kocht dann den Neutralteil mit Natronlauge, wobei er in Lösung geht. Jetzt scheidet sich nach dem Ansäuern die *n-Amyl-bernsteinsäure* ab. Sie wird mit Äther isoliert und erstarrt dann zu einer mit etwas Öl durchsetzten Krystallmasse. Schmelzpunkt nach längerem Verweilen auf Ton 77°. Ein nach Wrede und Rothaas[1]) hergestelltes Vergleichspräparat schmolz bei 80°. Mischprobe.

[1]) H. **226**, 101 (1934).

Synthese des 5-Äthyl-decans.

n-Amyl-äthylketon wurde aus einem Gemisch von Propionsäure (2 Mol) und n-Capronsäure (1 Mol) am Thoriumoxydkontakt hergestellt.

Kontakt. Thoriumoxalat aus 100 g Thoriumnitrat verteilt auf 500 ccm gesiebten Bimssteins von Erbsengröße. Der Träger wurde in feuchtem Brei des Oxalats gewälzt und auf dem Wasserbad getrocknet, darauf im Kontaktrohr (Quarz) bis 400° erhitzt. Versuchstemperatur 400°, Durchsatzgeschwindigkeit 0,0265 Mol pro Minute.

Die Ketonisierung ist fast quantitativ. Das Destillat wird mit NaOH entsäuert, getrocknet und an der Widmer-Kolonne fraktioniert. Aus 1017 g des Gemischs der Ketone konnten erhalten werden: 282 g *Diäthylketon* (Siedep. 102°), 547 g *Amyläthylketon* (Siedep. 166—167°), 188 g *Diamylketon* (Siedep. 104° bei 10 mm).

Wir reinigten das Amyl-äthyl-keton noch über das Semicarbazon (Schmelzp. 113°).

n-Amyl-butyl-äthyl-carbinol. Aus dem vorigen in bekannter Weise mittels Magnesium-chlor-butyl. Öl, Siedepunkt 112° (13 mm).

Wasserabspaltung durch Erhitzen mit dem doppelten Gewicht konz. Phosphorsäure i. V. auf 90—100° an der Kolonne. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff destilliert dabei ab. Siedep. 86° (14 mm).

Hydrierung mit Ranay-Nickel bei 160° unter Druck. Die Konstanten des Äthyldecans sind im allgemeinen Teil (Tab. 1, Nr. 4) angegeben.

Die quantitative Trennung der Dodecane aus Butadien.

Bei der Konstruktion der Kolonne zur quantitativen Trennung der isomeren Dodecane benutzten wir ein von Podbielniak[1]) angegebenes Vorbild, das wir aber in manchen Punkten abänderten (Fig. 5). Der wesentliche Teil der Kolonne, die Säule, ist ein 1 m langes Rohr von 3,2 mm innerem Durchmesser, dem innen eine Spirale aus 0,3 mm starkem Stahldraht (4 Windungen pro cm) anliegt. Dies Rohr ist von einem Vakuummantel von 30 mm Durchmesser umgeben, der mit Asbestpapier beklebt und auf diesem mit einer Heizwicklung versehen

[1]) Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 5, 119—142 (1933).

ist. Diese Wicklung hat 40 Ohm Widerstand und im ganzen etwa 80 Windungen. Zur Beobachtung des einwandfreien Arbeitens der eigentlichen Kolonne dienen drei in das Asbestpapier geschnittene Fenster. Der Vakuummantel ist unversilbert. Er ist seinerseits von einem 5 cm weiten Schutzrohr umgeben, das unten und oben durch Korkscheiben gehalten wird. Das Schutzrohr ist durch Umwickeln mit Asbestschnur isoliert.

Das untere Ende der Kolonne mündet in einen Schliff mit Tropfenzähler *T*, das obere Ende trägt einen Aufsatz, dessen Konstruktion aus der Fig. 5 ersichtlich ist. Es gestattet völlige Kondensation der Dämpfe und genaue Regulierung des Verhältnisses zwischen Ablauf- und Rücklaufgeschwindigkeit vermittels des Capillarhahns *H*.

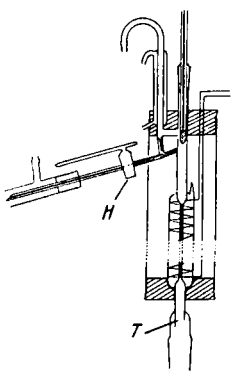


Fig. 5.

Der Destillierkolben wird in einem Ölbad geheizt, das gerührt und automatisch auf Bruchteile eines Grades temperiert wird. Im Verlaufe der Destillation wird durch gelegentliches Nachregulieren der Temperatur für ein Gleichbleiben der Rücklaufgeschwindigkeit (zu erkennen am unteren Tropfenzähler) gesorgt.

Trotz des Vakuummantels ist ohne Heizung der Wärmeverlust so groß, daß bei der Enge der Kolonne Verstopfungen unvermeidlich sind. Deshalb bringt man die Temperatur im äußeren Mantel auf 10—15° unter den oben beobachteten Siedepunkt. Im äußeren Mantel sind zu diesem Zweck an 3 Stellen gewöhnliche Thermometer angebracht. Durch kleine Abweichungen vom regelmäßigem Verlauf der Heizwicklung in der Nähe der Thermometerkugeln wird eine direkte Einwirkung des heißen Drahtes auf das Thermometer vermieden. Außerdem ist der Draht in der Nachbarschaft der Thermometerkugeln durch Asbestpapier abgedeckt.

Die so gebaute Kolonne verträgt im Maximum eine am Rücklauf gemessene Destilliergeschwindigkeit von etwa 2 Tropfen pro Sekunde. Dabei ist vorausgesetzt, daß alle oben frei herausragenden Teile des „Kopfs" noch gut durch Umwickeln mit Asbestschnur isoliert sind. Bei stärkerem Kochen verstopft sich die Kolonne, und zwar, bei richtiger Regulierung der Kolonnenheizung, zuerst im oberen Teil der Kolonne.

Während der eigentlichen quantitativen Destillationen stellten wir einen Rücklauf von 2 Tropfen in 3 Sekunden ein. Die Innenfläche der Kolonne ist dann gerade vollständig benetzt. Die Abtropfgeschwindigkeit des Destillats am Hahn *H* betrug in der Regel 1 Tropfen in 40 Sekunden. Beim Anheizen oder nach Unterbrechungen der Destillationen bleibt Hahn *H* so lange geschlossen, bis die Temperatur an dem in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometer konstant ist.

An den Hahn *H* schließen wir eine der üblichen drehbaren Vakuumvorlagen an (für 5 Auffanggefäße), die vorgelegten zylindrischen Röhrchen sind in Zehntel-ccm geteilt und gestatten so, die Menge des jeweils übergegangenen Destillats direkt abzulesen.

Es ist notwendig, den Druck in der Destillierapparatur durch einen guten Barostaten konstant zu halten. Wir benutzten ein von Prahl im wissenschaftlichen Laboratorium der *Dr. F. Raschig-G. m. b. H., Ludwigshafen* angegebenes Modell, das uns in liebenswürdigerweise von der genannten Firma zur Verfügung gestellt wurde. Es ist in Fig. 6 schematisch wiedergegeben. *A* und *B* sind über zwei große 10 Liter fassende leere Flaschen mit der Wasserstrahlpumpe bzw. der Destillierapparatur verbunden. Nur dadurch ist es möglich, die Ausschläge des Manometers in den Grenzen von etwa 0,1 mm bei etwa 20 mm Gesamtdruck zu halten. Das Kontaktmanometer selbst ist im Nebenschluß direkt vor die Destillierapparatur geschaltet.

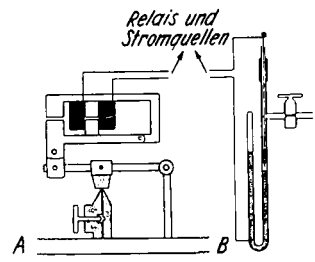


Fig. 6.

Die Trennschärfe der Kolonne erhellt aus den im allgemeinen Teil gegebenen Destillierkurven, zu deren Aufnahme bei 30—40 ccm Flüssigkeit etwa 24 Stunden (nachts unterbrochen) nötig waren. Die Gesamtdauer der Operation nimmt mit steigendem Gehalt an niedrig siedender Fraktion zu, da man die Destilliergeschwindigkeit von dem Augenblick an steigern kann, in dem reines n-Dodecan übergeht. Am Schluß der Destillation bleibt nur etwa 1 ccm Flüssigkeit zurück. Diese Menge wurde bei den Testversuchen mit Dodecangemischen bestimmter Zusammensetzung der höheren Fraktion zugerechnet. Die Dodecan-Fraktionen aus Butadien enthielten immer noch geringe Mengen der Hexadecane, die die letzten Spuren des n-Dodecans aus der Kolonne verdrängten. Hier erübrigte sich also eine Korrektur.

Die Trennschärfe der Kolonne wurde auch noch in folgender Weise nachgeprüft: Im Übergangsgebiet entsprechend dem steilen aufsteigenden Ast der Destillierkurve fingen wir das Destillat in Mengen von je etwa 0,5 ccm auf und bestimmten seinen Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt. Der Schmelzpunkt steigt dann in diesen Proben außerordentlich rasch an, und zwar so, daß von 4—5 derartigen Proben

die erste auch bei Kühlung mit fester Kohlensäure keine festen Anteile ausscheidet, die zweite bei etwa — 30° zu erstarren beginnt, die dritte bei — 20° und die vierte bereits den richtigen Schmelzp. — 10,1° des n-Dodecans zeigt. Der Siedepunkt steigt während der gesamten Destillation von 94,7° (20 mm) auf 104,6° (20 mm).

Von den verschiedenen Einzelversuchen sollen lediglich die beiden Experimente unter „Grenzbedingungen" hier näher beschrieben werden.

Versuch mit vornehmlicher 1,4-Addition.

Die allgemeine Durchführung geschah zunächst, wie oben angegeben, im Autoklaven. Temperatur bei Versuchsbeginn 100°, nach dem Einführen des Butadiens 115°, wobei eine Drucksteigerung um 1 Atm. zu beobachten war. Wir verwandten 1 Mol Lithiumbutyl in 1 Liter Benzol und 1,5 Mol. Butadien. Die Menge des Butadiens wurde gegenüber den Äther-Versuchen etwas verringert, da es den Anschein hat, als ob in Benzol das für die Bildung von möglichst viel Dodecanfraktion günstigste Verhältnis von Butadien zu Lithiumbutyl etwas niedriger liegt.

Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, findet man nach dem Abkühlen und Öffnen des Hydrierautoklaven im Essigester bereits ausgeschiedene krystallisierte Paraffine vor. Wir saugten diese zusammen mit dem Nickelkatalysator ab und trennten sie vom Nickel durch heißen Essigester. Erhalten 6 g einer wachsähnlichen Masse, die (im Reagenzglas geprüft) unzersetzt destillierbar ist.

Aus der Hauptlösung destillierten wir den Essigester ab (der Rückstand 112,5 g erstarrt zu vaselineähnlicher Konsistenz) und fraktionierten i. V. an der Widmer-Kolonne.

Fraktion 1. 70—110° (10 mm), Hauptmenge bei 88°, Dodecanfraktion, 16 ccm (= 12,5 g). (Das Octylen war schon vor der Hydrierung herausdestilliert worden.) Beim Abkühlen auf — 30° wird die Fraktion fest. Taut man jetzt mit eingetauchtem Thermometer vorsichtig auf, so verschwinden die letzten Krystalle bei — 20°.

Feindestillation (bei 20 mm). Vgl. Fig. 2 (linke Hälfte), Kurve Nr. I.

Fraktion 2. 86—125° (0,4 mm) mit Haltepunkt bei 102°. 19 g. Wir lösten die Fraktion in 2 Volumteilen n-Butanol und kühlten auf - 40° ab. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden schnell auf gut vorgekühlter Nutsche abgesaugt und mit reinem vorgekühlten Butanol nachgewaschen. Diese Substanz siedet jetzt konstant bei 143°/10 mm und hat einen Schmelzp. 17,1°. Reines Hexadecan (erhalten 3,5 g) siedet in der gleichen Apparatur genau so und zeigt den Schmelzp. 17,5 (Mischprobe 17,3°).

Fraktion 3. 125—160° (0,4 mm) mit Haltepunkt in der Gegend von 140°. 25 g. Wird in Diäthylketon gelöst und auf — 30° abgekühlt. Die

Menge des Lösungsmittels wird so bemessen, daß ein dünner Brei entsteht. Nach dem Absaugen bleibt die Substanz bei Zimmertemperatur fest (war schon vor dem Umkrystallisieren halbfest). Wir krystallisierten sie jetzt nochmals aus Aceton um, wobei lediglich auf 0° abgekühlt wurde. Erhalten 5 g vom Schmelzp. 38° und dem konstanten Siedep. 194° bis 196° (10 mm). Synthetisches Eicosan zeigt dieselben Eigenschaften. Mischprobe.

Fraktion 4. Die Widmer-Kolonne ist jetzt nicht mehr benutzbar. Wir destillierten in einem hoch angesetzten Säbel-*Claisen*-Kolben mit einigen Glasringen in der aufsteigenden Säule weiter. Ein Haltepunkt war nicht mehr zu beobachten. Wir fingen zwischen 170° und 220° (0,4 mm) auf. 20 g. Das Destillat ist vaselineartig. Es wird direkt aus Essigester umkrystallisiert: 6 g Substanz, die noch nicht einheitlich ist. Nochmalige Destillation im kleinen Sichelkolben führt zu einer Hauptfraktion 160—185° (0,2 mm) mit dem Haltepunkt 174°. Der Rückstand wird später mit Fraktion 5 vereinigt. Das Destillat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und nochmaligem scharfen Fraktionieren Schmelzp. 51° und Siedep. 166° (0,1 mm) Erhalten 2 g. Tetracosan soll bei 51° schmelzen. Ein Vergleichprodukt fehlt hier.

Octacosan: Wir vereinigten den Gesamtrückstand von Fraktion 4 mit den anfangs nach der Hydrierung aus Essigester ausgefallenen 6 g fester Paraffine und destillierten: 220° bis 320° (0,4 mm). Erhalten 16 g Destillat von der Konsistenz dicker Vaseline. Die festen Bestandteile werden durch Essigester von den öligen geschieden und dann mit dem Rest von der zweiten Destillation der Fraktion 4 vereinigt. Aus diesem Gemisch fester Paraffine (10 g) destillierten wir eine Fraktion 190—218° (0,2 mm) mit Haltepunkt bei etwa 205 bis 207° (4 g) heraus und krystallisierten diese nochmals aus Essigester um. Schmelzp. 60° und Siedep. 192—194° (0,4 mm). Synthetisches Octacosan siedet in der gleichen Apparatur bei 193° (0,4 mm) und schmilzt bei 61°.

Die geringen Mengen jetzt noch vorhandener fester höher siedender Paraffine (mit 32, 36 usw. Kohlenstoffatomen) werden nicht weiter getrennt, da schon die Herausarbeitung des reinen Octacosans ziemlich schwierig war. Sämtliche isolierten Paraffine waren sicherlich recht rein, da sie außer konstantem Siedepunkt und richtigem Schmelzpunkt auch das von Holde und Bleyberg[1]) (für Fettsäure) angegebene

[1]) Z. Ang. **43**, 901 (1930).

Kriterium erfüllten, beim Zerbrechen der Krystallmassen leicht in Einzelpartikel auseinander zu fallen.

Versuch mit vornehmlicher 1,2-Addition.

In einer großen 1,5 Liter fassenden Stickstoffröhre kühlten wir 1 Liter 1-molare ätherische Lithiumbutylösung auf – 50° ab und leiteten 81 g (1,5 Mol) Butadien ein. Eine Wärmeentwicklung ist nicht zu beobachten. Wir ließen das Gemisch jetzt bei der angegebenen Temperatur im ganzen 2 mal 24 Stunden stehen, worauf eine rasch aufgearbeitete Probe ergab, daß vollständiger Umsatz eingetreten war (wahrscheinlich genügt eine geringere Zeit). Nach der üblichen Aufarbeitung fraktionierten wir das jetzt ausschließlich ölige Paraffingemisch (117 g) an der Widmer-Kolonne.

Fraktion 1 (Dodecanfraktion): 60—110°, Hauptmenge konstant bei 78° (10 mm). 21 g = 26 ccm. Feindestillation vgl. Fig. 2, Kurve IV.

Fraktion 2. 120—135° (10 mm) Hauptmenge konstant um 120°, 25 g. Die Weiterfraktionierung an der Widmer-Kolonne ergibt 21 g vom konstanten Siedep. 120—121° (10 mm).

Dieses — praktisch einheitliche — 5,7-Diäthyldodecan (XI) zeigt folgende Konstanten: $d_4^{20} = 0{,}7858$ $n_{He}^{20} = 1{,}43687$.

Fraktion 3. 95—110° (0,2 mm), Hauptmenge konstant bei 105 bis 106°, 26 g. Die nochmalige Destillation an der Kolonne ergibt 20 g vom Siedep. 108—110° (0,4 mm), bzw. 153—156° (10 mm) im gewöhnlichen Destillierkolben.

Dieses — praktisch einheitliche — 5,7,9-Triäthyl-tetradecan (XII) zeigt folgende Konstanten: $d_4^{20} = 0{,}7988$ $n_{He}^{20} = 1{,}44412$.

Die beiden eben beschriebenen Kohlenwasserstoffe bleiben bis – 80° flüssig.

Von einer an sich noch möglichen Auseinanderdestillation der höheren verzweigten Anteile wurde abgesehen, da schon das Verhalten der 3 ersten Fraktionen beweisend für das Vorliegen von recht einheitlichen Kohlenwasserstoffen war.

2. Versuche mit Phenylisopropyl-kalium (Willer).

Synthese der Vergleichskohlenwasserstoffe.

a) *1-[Phenylisopropyl]-n-octan* (XIII). Zu 1000 ccm einer $^m/_5$-Lösung von Phenylisopropylkalium in Äther tropfte man unter Kühlung 37 g n-Octylbromid. Nach dem Behandeln mit Wasser usw. erhielt man den gewünschten Kohlenwasserstoff (30 g) als konstant siedende (160°, 20 mm) Flüssigkeit. $d_4^{20} = 0{,}8676$, $n_D^{20} = 1{,}48594$.

b) *1-[Phenylisopropyl]-2-äthyl-n-hexan* (XIV). In gleicher Weise dargestellt unter Verwendung von 1-Jod-2-äthyl-hexan. Siedep. 149° (20 mm); $d_4^{20} = 0{,}8620$, $n_D^{20} = 1{,}487749$.

Das zu diesem Versuch benötigte Jodid stellt man am einfachsten aus dem 2-Äthylhexanol-(1) mit Jod und rotem Phosphor her. Das Äthylhexanol selbst ist recht gut zugänglich aus dem n-Butyraldehyd: Man führt diesen durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge mit fast quantitativer Ausbeute in α-Äthyl-β-propyl-acrolein über und hydriert dieses mit Raney-Nickel bei 200° und 150 Atm. Druck. Der Alkohol siedet dann völlig konstant bei 84°/15 mm.

Phenylisopropyl-kalium und Butadien.

Versuch bei tiefer Temperatur. In 4 Stickstoffrohre mit je 1000 ccm 0,2-molarer ätherischer Phenylisopropylkaliumlösung leitete man unter Kühlung mit Aceton-Kohlensäure im Verlaufe 1 Stunde je 0,4 Mol. Butadien ein. Zu Beginn des Einleitens betrug die im Reaktionsgemisch gemessene Temperatur — 80°, am Ende — 65°. Aufarbeitung vgl. unten.

Versuch bei + 35°. Ein 5-Liter-Rundkolben enthielt 3 Liter einer 0,2 normalen ätherischen Phenylisopropylkaliumlösung. Man leitete zunächst bei Zimmertemperatur 0,9 Mol. Butadien gasförmig ein, wobei die Temperatur rasch bis zum Siedepunkt des Äthers stieg. Man regulierte die Strömungsgeschwindigkeit so, daß der Äther in gelindem Sieden blieb. Aufarbeitung vgl. unten.

Versuche bei höherer Temperatur. Wir prüften zunächst, ob der Umsatz von Phenylisopropylkalium mit Butadien bei höherer Temperatur unter normalem Druck in Lösungsmitteln von passendem Siedepunkt möglich ist. Es ist dies allein eine Frage der *Löslichkeit* der Kaliumverbindung, da die Versuche im homogenen System durchgeführt werden müssen. Das Phenylisopropylkalium löst sich aber weder in Kohlenwasserstoffen, noch in höheren Äthern, wie etwa Dibutyläther. Wir kamen damit zwangsweise wieder auf die Verwendung gewöhnlichen Diäthyläthers als Lösungsmittel und die Arbeit im Autoklaven zurück.

In früheren Untersuchungen ist vielfach mit recht verdünnten — etwa 0,1 molaren — Lösungen des Phenylisopropylkaliums gearbeitet worden. Für die vorliegende Arbeit brauchten wir viel konzentrierte Lösungen, da dünne Lösungen für das etwas robuste Arbeiten im Autoklaven zu empfindlich sind, und da wir anders auch keine genügenden Mengen des Kaliumalkyls auf einmal hätten umsetzen können. Man kann mit der Molarität bis 1 m hinaufgehen, ohne daß die Kaliumverbindung ausfällt. Erst nach mehrtägigem Stehen ist ein starker Titerverlust der homogenen Lösung infolge Auskrystallisierens festzustellen.

Diese hohe Konzentration läßt sich aber nicht voll ausnützen, da sie eine so rasche Umsetzung des Butadiens veranlaßt, daß auch bei stärkster Rührung das gesamte Diolefin unmittelbar an der Eintropfstelle reagiert und in hochmolekulare Substanzen verwandelt wird. Dafür bleibt dann einfach eine erhebliche Menge Phenylisopropylkalium übrig.

Aus dem gleichen Grunde mußten wir, wie im allgemeinen Teil schon erwähnt, auch die Temperatur auf + 80° beschränken. In den endgültigen Versuchen gingen wir schließlich, unter Abändernng unserer bei den Versuchen mit Lithiumbutyl beschriebenen Apparatur wie folgt vor (Fig. 7).

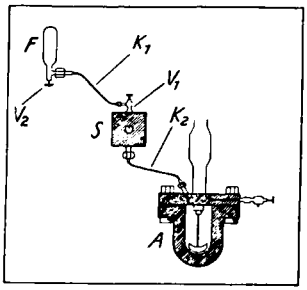


Fig. 7.

Im 3-Liter-Rührautoklaven *A* befanden sich 1 Liter einer 0,5 m-Phenylisopropylkalium-lösung, die vor dem Versuch in mehreren größeren Stickstoffröhren hergestellt war. Die Spaltung des Phenylisopropyl-methyläthers durch Kalium-Natriumlegierung direkt im Autoklaven hat sich nicht bewährt. Der Autoklav ist über 2 Kupfercapillaren K_1 und K_2 über ein druckfestes Schauglas *S* mit Ventil V_1 mit der kleinen Stahlflasche *F* von 1 Liter Inhalt verbunden, die das Butadien (40 g in 320 ccm Äther) enthält, und in die zusätzlich reiner Osram-Stickstoff unter ausreichendem Druck eingepreßt ist. Auch der freie Raum des Autoklaven ist mit dem gleichen Stickstoff unter Druck angefüllt, doch sind die beiden Drucke so berechnet, daß der Überdruck in *F* ausreicht, um auch nach einer gewissen Expansion noch die letzten Reste Butadien sicher in den Autoklaven zu drücken. Man heizt den Autoklaven auf 80° (innen gemessen), setzt das Rührwerk intensiv in Gang und läßt dann nach Öffnen der Ventile V_2 und V_1 das Butadien eintropfen. Man reguliert die Tropfgeschwindigkeit so, daß nach Wegnahme der Heizung keine wesentliche Temperaturerhöhung eintritt. Ist nach etwa 10—20 Minuten das Butadien eingetropft, so schließt man V_2 und V_1, nimmt das Stahlfläschchen *F* ab und ersetzt es durch ein zweites, das mit Alkohol und Stickstoff unter Druck gefüllt ist und zersetzt jetzt die metallorganischen Verbindungen im Autoklaven durch Zutropfen von Alkohol.

Aufarbeitung der Addukte.

Die ätherischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit. Aus dem Rückstand destilliert man alles heraus, was bis 120° bei 0,3 mm übergeht. So erhält man sicher alle Addukte mit 2 Butadienen. Das Destillat wird im gewöhnlichen Vakuum erneut fraktioniert. Man erhält dabei 1. *Cumol* vom Siedep. 35,5°/10 mm, dann das früher schon beschriebene Addukt mit

1 Mol Butadien vom Siedep. 95°/10 mm, schließlich die hier besonders interessierende Fraktion 138—152°/10 mm. Die Mengen waren bei den einzelnen Versuchen

− 70°	Fraktion I 25 g	Fraktion II 39 g	Fraktion III 35 g
+ 35°	Fraktion I 40 g	Fraktion II 90 g	Fraktion III 56 g
+ 80°	Fraktion I 93 g	Fraktion II 15 g	Fraktion III 26 g.

Fraktion III wird in reinem Essigester mit Palladium-Bariumsulfat als Kontakt hydriert. Dabei werden etwa 90 Proc. der theoretischen Menge an Wasserstoff rasch aufgenommen. Die durchgreifende Absättigung mit Wasserstoff kann man nach Einschalten einer Aufarbeitung mit Destillation der Kohlenwasserstoffe durch Wiederholung der Hydrierung mit dem gleichen Kontakt erzwingen. Zum gleichen Ziel gelangt man aber auch durch Verwendung des Trägerkontaktes Nr. 13 mit abgestufter Wirkung der Membran-Filter-Gesellschaft, Göttingen. Die Hydrieransätze waren in jedem Falle am Schluß auch gegen Spuren von Brom in Eisessig indifferent.

Die völlig gesättigten Phenylisopropyloctane kamen dann in die Apparatur zur Feindestillation.

Die Destillation der Phenylisopropyloctane.

Die gegenüber den Dodecanen wesentlich erhöhten Siedetemperaturen der Phenylisopropyloctane machten eine Herabsetzung des Druckes bei der Destillation notwendig, da unsere Kolonne bei etwa 150—160° regelmäßig zersprang. Bei starker Verminderung des Vakuums kommt man bald an die Grenze der Leistungsfähigkeit unseres einfachen Barostaten, da im Bereich von wenigen Millimetern Gesamtdruck die Regelschwankungen von etwa 0,1 mm schon den Siedepunkt stark beeinflussen. Als praktisch gangbar erwies sich der Druck von 5 mm, wenn durch vermehrte „Pufferung" für einen besonders guten Ausgleich der Schwankungen gesorgt wurde.

Im Druckgebiet über 10 mm genügt es, das Kontaktmanometer im Nebenschluß direkt vor die Destillieranlage zu schalten und das elektromagnetische Ventil über je eine 10-Liter-Flasche mit der Pumpe und der Apparatur zu verbinden. Bei 5 mm sind zwischen elektromagnetischen Ventil und Destillierapparat zwei 10-Liter-Flaschen hintereinander anzuordnen. Das Kontaktmanometer muß, wieder im Nebenschluß, an die Verbindungsleitung dieser 2 Flaschen angeschlossen werden. Die feinen Regulierschwankungen können sich dann nur noch durch einen 10-Liter-Puffer in die Apparatur hin fortpflanzen und werden in diesem praktisch völlig unterdrückt.

Als Pumpe diente eine kleine rotierende Ölpumpe. Ihre Saugleistung wurde direkt hinter dem Ansaugstutzen durch ein T-Stück mit seitlicher Kapillare eingeschränkt.

Die Siedepunkte der reinen Komponenten blieben mit der geschilderten Anordnung innerhalb von $\pm 0{,}1^0$ konstant was für unsere Trennungen ausreichte.

Die Ergebnisse der Destillieranalyse sind in Fig. 2, rechte Hälfte zusammengefaßt.

3. Spaltung von Butadienpolymerisaten mit Ozon. (Willer.)

Hochtemperaturpolymerisat. Als Ausgangsmaterial diente ein aus Lithiumbutyl und Butadien (Molverhältnis etwa 1 : 7) bei 150^0 in Hexahydrotoluol im Autoklaven gewonnenes Polymerisat. (Über Versuche bei derartig hohen Temperaturen wird später berichtet werden.)

12,4 g des Öls sättigte man in 100 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur mit Ozon (6—7-proc.) und erhitzte anschließend einige Stunden zum Kochen bis zum Verschwinden der Peroxydreaktion. Anschließend oxydierte man mit CrO_3 in Eisessig bei 50^0 nach. Die Menge des CrO_3 war so gewählt, als ob quantitativ Succindialdehyd gebildet worden wäre. Dann gab man die dem gebildeten Cr_2O_3 äquivalente Menge wäßrige Schwefelsäure zu und dampfte unter Erneuerung des Wassers zur Entfernung des Eisessigs mehrfach auf ein kleines Volum ein. Die schließlich erhaltene wäßrige Lösung wurde durch Filtration von unlöslichen Harzanteilen befreit, diese selbst noch mehrfach mit heißem Wasser extrahiert. Den vereinigten wäßrigen Lösungen entzog man dann die Bernsteinsäure durch mehrtägige Extraktion mit Äther im Apparat nach Schacherl. Erhalten 16,3 g rohe, noch braun gefärbte Bernsteinsäure, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser 12,2 g reine Bernsteinsäure lieferten. (Mischprobe.)

Bei Annahme eines Polymerisats mit durchschnittlich 7 Gliedern können 12,4 g Ausgangssubstanz höchstens 20,2 g Bernsteinsäure liefern. Es sind also erhalten etwa 80 Proc. rohe, bzw. 60 Proc. d. Th. reine Bernsteinsäure.

Tieftemperaturpolymerisat. Ein aus Phenylisopropylkalium und Butadien bei -80^0 gewonnenes Produkt lieferte im analogen Versuch keine Spur Bernsteinsäure.

Für Unterstützung der vorliegenden Arbeit haben wir zu danken: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau, Berlin, den Werken Ludwigshafen und Leuna der I. G. Farbenindustrie, dem Buna-Werk, Schkopau und, wie oben schon erwähnt, der Dr. F. Raschig-G. m. b. H. in Ludwigshafen Rhein.

Ferner danken wir Frau Dipl.-Ing. Hilde Dörr für wertvolle Mitarbeit bei einigen Experimenten.

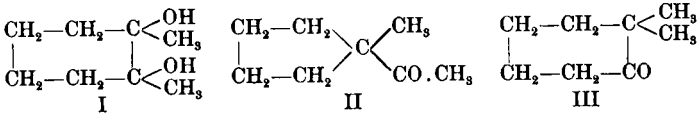
Über die Pinakolinumlagerung des 1,2-Dimethyl-cyclohexandiols-1,2 und 1,2-Dimethyl-cyclopentandiols-1,2;

von *Hans Meerwein.*

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

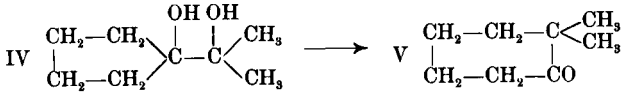
(Eingelaufen am 8. September 1939.)

Vor mehreren Jahren zeigten Nametkin und Delektorsky[1]), daß bei der Pinakolinumlagerung des *trans-1,2-Dimethyl-cyclohexandiols-1,2* (I) ausschließlich unter Ringverkleinerung das *1,1-Methyl-acetylcyclopentan* (II) entsteht. Eine Wanderung einer Methylgruppe unter Bildung des *2,2-Dimethyl-cyclohexanons* (III) trat in nachweisbarer Menge nicht ein.



I II III

Dieser Befund war um so überraschender, als ich früher mit W. Unkel[2]) gefunden hatte, daß das *Dimethyl-tetramethylenglycol* (IV) bei der Pinakolinumlagerung ausschließlich unter Ringerweiterung *2,2-Dimethyl-cyclohexanon* (V) liefert, nicht dagegen unter Erhaltung des Ringes *1,1-Methyl-acetylcyclopentan* (II).



Nachdem Tiffeneau und Tchoubar[3]) nachgewiesen haben, daß die *cis-* und *trans*-Formen der disekundären und sekundär-tertiären Cyclohexandiole bei der Wasserabspaltung häufig zu ganz verschiedenen Produkten führen, schien das gleiche auch bei den beiden stereoisomeren Formen des

[1]) Ber. **57**, 583 (1924). [2]) A. **376**, 152 (1910).
[3]) C. r. **199**, 1624 (1934); **202**, 1931, (1936).

1,2-Dimethyl-cyclohexandiols-1,2 möglich zu sein. Ich habe daher schon vor längerer Zeit gemeinsam mit W. Pannwitz das Verhalten der *cis*-Form dieses Glycols bei der Pinakolinumlagerung untersucht. Von einer Veröffentlichung unserer Versuchsergebnisse haben wir seinerzeit Abstand genommen, da sich herausstellte, daß in diesem Falle zwischen dem Verhalten der *cis*- und *trans*-Form dieses Glycols kein Unterschied besteht. *Auch die cis-Form des 1,2-Dimethyl-cyclohexandiols liefert, gerade so wie die trans-Form, bei der Wasserabspaltung ausschließlich 1,1-Methyl-acetylcyclopentan;* das leicht nachweisbare 2,2-Dimethyl-cyclohexanon entsteht überhaupt nicht.

Inzwischen ist eine Mitteilung von Bartlett und Pöckel[1]) erschienen, die auf Grund ähnlicher Erwägungen den gleichen Versuch ausgeführt haben, und zwar überraschenderweise mit genau entgegengesetztem Ergebnis. Nach ihnen soll das *cis*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 im Gegensatz zur *trans*-Form bei der Pinakolinumlagerung ausschließlich unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes in das 2,2-Dimethyl-cyclohexanon übergehen.

An der Richtigkeit unserer eigenen Versuche, die wir in der Zwischenzeit noch einmal mit dem gleichen Ergebnis wiederholt haben, ist nicht zu zweifeln. Dafür sind uns die Eigenschaften der beiden in Betracht kommenden Ketone von früheren Arbeiten her zu gut bekannt. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der aus dem *cis*- und *trans*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 erhaltenen Pinakoline denjenigen des 2,2-Dimethyl-cyclohexanons und 1,1-Methyl-acetylcyclopentans gegenübergestellt.

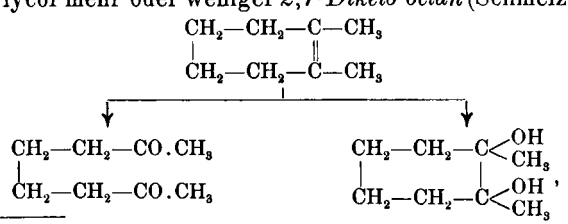
Besonders charakteristisch ist die verschiedene Löslichkeit der Semicarbazone der beiden in Betracht kommenden Ketone in kaltem Methylalkohol, die eine Verwechslung mit Sicherheit ausschließt. Schließlich haben wir das aus dem *cis*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 erhaltene Pinakolin durch Behandlung mit Natriumhypobromit zur *1,1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure* abgebaut.

[1]) Am. Soc. **59**, 820 (1937).

Tabelle 1.

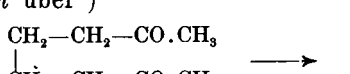
	Siedepunkt in °	d_4^{20}	n_D^{20}	Semicarbazon	
				Schmelzpunkt in °	Löslichkeit in kaltem Methylalkohol
Pinakolin aus der *trans*-Form[1] . .	51–51,5 (12 mm)	0,9919	1,4451	140,5–141	leicht löslich
Pinakolin aus der *cis* Form	50,2–50,9 (11 mm)	0,9083	1,4445	141	leicht löslich
1,1-Methyl-acetyl-cyclopentan[2] .	48,4 (10 mm)	0,9104	1,4430	143–144	leicht löslich
2,2-Dimethyl-cyclohexanon[3] .	59,4 (14 mm)	0,9134	1,4486	200–201	schwer löslich

Wie der gegenteilige Befund von Bartlett und Pöckel zustande gekommen ist, läßt sich nur vermuten. Die experimentellen Angaben der beiden Autoren beschränken sich im wesentlichen auf die Mitteilung des Schmelzpunkts des aus dem erhaltenen Keton dargestellten Semicarbazons (202 bis 204°). Der Versuch ist mit nur 0,43 g *cis*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 durchgeführt, das zweifellos nicht rein gewesen ist; wenigstens liegt der angegebene Schmelzpunkt (38,5—39,1°) erheblich unter dem von uns an dem reinen Glycol beobachteten Wert (49,5—50°). Wie wir feststellten, entsteht bei der Darstellung des Glycols durch Oxydation des 1,2-Dimethyl-cyclohexens-1 mit Kaliumpermanganat[4] neben dem Glycol mehr oder weniger *2,7-Diketo-octan* (Schmelzp. 44°)



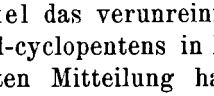
[1] S. Nametkin u. N. Delektorsky, B. **53**, 586 (1924).
[2] H. Meerwein, A. **417**, 266 (1918).
[3] H. Meerwein, A. **405**, 143 (1914).
[4] Wallach, A. **396**, 280 (1913).

das sich weder durch Destillation noch durch Krystallisation vollständig von dem Glycol abtrennen läßt. Eine Entfernung des Diketons gelingt dagegen leicht mit Hilfe von Semicarbazid. Bei der Wasserabspaltung, die durch Erhitzen mit 20-proc. Schwefelsäure durchgeführt wurde, geht das 2,7-Diketo-octan leicht in das *1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopenten* über[1])



dessen in Alkohol schwer lösliches Semicarbazon bei 221 bis 222° schmilzt. Das Keton besitzt einen den Pinakolinen ähnlichen pfefferminzartigen Geruch und kann daher leicht das Vorliegen derselben vortäuschen. Wir nehmen an, daß Bartlett und Pöckel das verunreinigte Semicarbazon des obigen Methyl-acetyl-cyclopentens in Händen gehabt haben.

In einer zweiten Mitteilung haben Bartlett und Bavley[2]) ihre Untersuchungen auch auf die *cis*- und *trans*-Form des *1,2-Dimethyl-cyclo**pentan**diols-1,2*



ausgedehnt. Auch in diesem Falle haben sie ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten der beiden stereoisomeren Formen bei der Wasserabspaltung festgestellt. Während die *cis*-Form beim Erhitzen mit 30-proc. Schwefelsäure leicht und in vorzüglicher Ausbeute (87,1 Proc.) das *2,2-Dimethyl-cyclopentanon* lieferte

erhielten sie bei der gleichen Behandlung aus der *trans*-Form überhaupt kein Pinakolin, sondern ausschließlich ein nichtflüchtiges braunes Harz, das sie wohl mit Recht als

[1]) Haworth, Chem. Soc. **103**, 1249 (1913); Unger, B. **65**, 471 (1932).

[2]) Am. Soc. **60**, 2416 (1938).

ein Polymerisationsprodukt des primär entstandenen Dimethyl-cyclopentadiens betrachten. Auch die Verwendung verdünnterer Schwefelsäure oder die Durchführung der Wasserabspaltung in Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid führte zu keinem anderen Ergebnis.

Ich habe auch diese Versuche, soweit sie sich auf die *trans*-Form des 1,1-Dimethyl-cyclopentandiols-1,2 beziehen, gemeinsam mit Fräulein J. Steudel nachgearbeitet und bin auch in diesem Falle zu etwas anderen Ergebnissen gelangt. Beim Erhitzen des *trans*-Dimethyl-cyclopentandiols mit 30-proc. Schwefelsäure konnte das 2,2-Dimethyl-cyclopentanon allerdings nur in sehr geringer Menge (7 Proc.) erhalten werden. Dagegen erhält man beim Eintragen des Glycols in konz. Schwefelsäure bei -10^0 ohne Schwierigkeit etwa 22 Proc. 2,2-Dimethyl-cyclopentanon. *Zwischen dem Verhalten der cis- und trans-Form des 1,2-Dimethyl-cyclopentandiols-1,2 bei der Pinakolinumlagerung besteht also kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied.*

Bartlett und Mitarbeiter haben aus den Ergebnissen ihrer Versuche grundsätzliche Schlüsse in bezug auf den Mechanismus der Pinakolinumlagerung gezogen, indem sie annehmen, daß die Abspaltung der OH-Gruppe und der Eintritt des wandernden Radikals nur bei der *trans*-Stellung dieser Gruppen zueinander erfolgen kann. Ohne gegen diese Auffassung grundsätzlich Stellung zu nehmen, glaube ich doch feststellen zu müssen, daß die Versuche von Bartlett und Mitarbeitern nicht die erforderliche Grundlage für eine derartige Schlußfolgerung darstellen.

Beschreibung der Versuche.

cis-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2.

Das erforderliche 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohexen wurde durch Wasserabspaltung aus 1,2-Dimethyl-cyclohexanol-1 (Siedep.$_{10}$ 56,9—57,8°) mit Hilfe von Chlorzink oder Kaliumbisulfat gewonnen. Es besaß den Siedep. 135—135,5° [1]). Zu einer Suspension von 110 g dieses Kohlenwasserstoffs in 1 Liter Wasser und 600 ccm Alkohol fügt man unter Rühren bei -15^0 allmählich eine feinpulverisierte Mischung von 158 g

[1]) H. Meerwein, A. **405**, 150 (1914).

Kaliumpermanganat und 123 g Magnesiumsulfat + $7H_2O$. Versuchsdauer 4—5 Stunden. Man saugt vom Braunstein ab, destilliert den Rückstand mit Wasserdampf und saugt nochmals ab. Die vereinigten Filtrate werden i. V. auf 600—700 ccm eingeengt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert (36 Stunden). Die Chloroformlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand i V. fraktioniert. Hierbei geht unter 1 mm Druck zwischen 80 und 82° ein Gemisch von 2,7-Diketooktan und *cis*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 als farbloses, teilweise krystallisierendes Öl über. Ausbeute 93 g aus 265 g Dimethyl-cyclohexen. Die Krystalle bestehen zur Hauptsache aus 2,7-Diketooktan; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 41—43°, Schmelzpunkt des Disemicarbazons 222—222,5°.

Zur Entfernung des Diketooktans wird das gesamte Rohprodukt in 225 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 40 g Semicarbazidchlorhydrat und 40 g Kaliumacetat in 120 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Stunden wird das abgeschiedene Semicarbazon abgesogen und das Filtrat nochmals mit Semicarbazid geprüft. Entsteht keine Fällung mehr, so wird es mit Sodalösung alkalisch gemacht, der Alkohol i. V. abdestilliert und die wäßrige Lösung erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Chloroforms wird i. V. fraktioniert. Der bei 102—103° unter 10 mm übergehende Anteil krystallisiert sofort und ist nahezu reines *cis*-1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2. Durch Umkrystallisieren aus wenig Petroläther erhält man es in schönen, gut ausgebildeten Rhomben vom Schmelzp. 49,5—50°. Ausbeute 40,4 g.

Wasserabspaltung aus dem *cis*-1,2-Dimethylcyclohexandiol-1,2.

10 g des Glycols werden mit 25 ccm 2-proc. Schwefelsäure 3 Stunden auf 150—160° erhitzt (Reaktionsbedingungen von Nametkin und Delektorsky). Das von einer gelbbraunen Ölschicht bedeckte Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Pinakolin (8,5 g) wird in das *Semicarbazon* verwandelt, das sich sofort in langen feinen Nadeln abscheidet. Ausbeute 9,1 g = 69,6 Proc. d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol schmilzt das Semicarbazon bei 141° und gibt mit dem Semicarbazon des 1,1-Methyl-acetylcyclopentans keine Schmelzpunktserniedrigung. Das aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit 20-proc. Oxalsäure in

Freiheit gesetzte Keton besitzt einen campher- und pfefferminzartigen Geruch und zeigt den Siedep.$_{11}$ 50,2—50,9°; $d_4^{20} = 0{,}9083$, $n_D^{20} = 1{,}44448$.

4,7 g des Ketons wurden mit einer aus 22 g Brom, 17,3 g Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser bereiteten Natriumhypobromitlösung oxydiert und lieferten neben Bromoform 3 g *1,1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure* vom Siedepunkt$_{11}$ 110—111°[1]).

Wasserabspaltung aus dem *trans*-1,2-Dimethyl-cyclopentandiol-1,2.

Das obige Glycol wurde nach der Vorschrift von Bartlett und Bavley dargestellt, deren Angaben wir bestätigen können. Nur bei dem 1,2 Dimethyl-cyclopenten-1,2-oxyd ist den Autoren ein Versehen unterlaufen. Das Oxyd siedet bei 120—122° unter gewöhnlichem Druck, nicht wie angegeben wird, unter 20 mm.

6 g des Glycols werden bei −10° unter Rühren allmählich in 42 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Mischung bleibt 2 Stunden bei derselben Temperatur stehen, wird dann auf Eis gegossen und das entstandene 2,2-Dimethyl-cyclopentanon mit Dampf abdestilliert. Das durch Ausäthern gewonnene Keton wird in das *Semicarbazon* übergeführt. Dasselbe schmilzt nach dem Waschen mit Petroläther bei 186—191°. Ausbeute 1,7 g = 22 Proc. d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es den für das Semicarbazon des 2,2-Dimethyl-cyclopentanons-2 angegebenen Schmelzpunkt von 193—194°.

[1]) H. Meerwein, A. **405**, 171 (1914); Nametkin u. Delektrosky, B. **57**, 586 (1924).

Über die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von 9,10-Diphenyl-acenaphtylen;

von *Georg Wittig* und *Konrad Henkel.*

Mit 5 Figuren im Text.

[Aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Braunschweig und der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 16. September 1939.)

Beim Studium des Zusammenhanges zwischen der Autoxydation des Benzaldehyds und der Inhibitorwirkung ungesättigter Kohlenwasserstoffe stellte der eine von uns in Gemeinschaft mit Lange[1]) fest, daß die Hemmung der Aldehydoxydation durch *Dibiphenylen-äthylen* und dessen Oxydation zu *Fluorenon* chemisch gekoppelte Vorgänge sind. Hierbei wurde die Vorstellung von Haber und Willstätter[2]), wonach Hydroxyl- und Benzoyl-Radikale die Träger der in einer Kettenreaktion fortschreitenden Autoxydation sind, als unwahrscheinlich ausgeschlossen.

In Fortführung dieser Untersuchungsreihe wurde nun das Verhalten des *9,10-Diphenyl-acenaphtylens* (IV) gegenüber sich autoxydierendem Benzaldehyd geprüft, da auch bei diesem ungesättigten Kohlenwasserstoff wie bei dem erwähnten *Dibiphenylen-äthylen* eine C=C-Bindung als besonders reaktionsfähig herausgehoben ist und die Aussicht, hier einfach zusammengesetzte Oxydationsprodukte zu fassen, ebenfalls groß war.

Beide Kohlenwasserstoffe bilden orangefarbene Lösungen, die an der Luft und im Licht monatelang haltbar sind, sofern es sich um unpolare Solventien wie Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan handelt. Im Gegensatz zum *Dibiphenylen-äthylen* ist der Naphthalin-Abkömmling auch in polaren Lösungsmitteln, wie Dioxan, gegenüber Sauerstoff recht beständig, während jener zu Fluorenon oxydiert wird.

[1]) A. **536**, 266 (1938). [2]) B. **64**, 2844 (1931).

Es zeigte sich nun, daß auch das *Diphenyl-acenaphtylen* in sich oxydierendem Benzaldehyd angegriffen wird, wie die Entfärbung seiner Lösung in Benzaldehyd + Tetrachlorkohlenstoff beim Schütteln unter Sauerstoff ankündigt. Hierbei wird die Autoxydation des Aldehyds gehemmt — und zwar in dem Maße zunehmend, in dem sich die Konzentration des Inhibitors zuungunsten der des Benzaldehyds verschiebt. Fig. 1 zeigt die Oxydationshemmung bei gleichbleibender Inhibitor-Konzentration und sinkender Aldehyd-Konzentration[1]). Noch deutlicher ist aus Fig. 2 zu ersehen, daß bei gleichbleibender Aldehyd-Konzentration die Sauerstoff-Aufnahme entsprechend der zunehmenden Inhibitor-Konzentration verlangsamt wird; in grober Annäherung ist die Inhibitorwirkung der Konzentration des ungesättigten Kohlenwasserstoffs proportional. Demgegenüber konnte beim *Dibiphenylen-äthylen*[2]) festgestellt werden, daß die oxydationshemmende Wirkung bei höheren Inhibitor-Konzentrationen scheinbar abnimmt, da die Fähigkeit des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, die Aldehydautoxydation in unabhängiger Reaktion zu beschleunigen, von einem bestimmten Konzentrationsverhältnis an in den Vordergrund rückt. Diese Doppelrolle eines Inhibitors und Autoxydators konnte beim *Diphenyl-acenaphtylen* innerhalb des zur Untersuchung gelangten Konzentrationsbereiches nicht nachgewiesen werden — entsprechend der größeren Reaktionsträgheit des Kohlenwasserstoffs gegenüber Sauerstoff.

In diesem Zusammenhange wurde die Autoxydation des Benzaldehyds bei Dunkelheit und bei verschiedenen Helligkeiten ohne und mit Zusatz des inhibierenden *Diphenyl-acenaphtylens* verfolgt. Ein Vergleich der Kurven von Fig. 3 und 4 zeigt, daß die Aldehydautoxydation sowohl ohne wie mit Zusatz des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit zunehmender Belichtung beschleunigt wird, und daß diese Beschleunigung — grob abgeschätzt — von der Anwesenheit des Inhibitors nicht beeinflußt wird. Aus dieser aller-

[1]) Die Kreise auf den Kurven deuten den grob abgeschätzten Bezirk an, in dem das *Diphenyl-acenaphtylen* „entfärbt" ist.

[2]) B. **64**, 2844 (1931).

dings rein qualitativen Feststellung würde folgen, daß die eingestrahlte Lichtenergie ausschließlich zur Anregung der Aldehydmoleküle dient[1]).

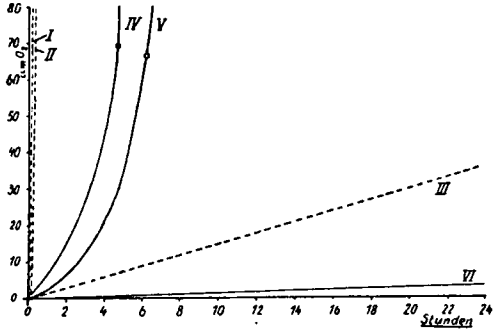


Fig. 1.

I.	15 ccm	Benzaldehyd	+ 15 ccm	Tetrachlorkohlenstoff		
II.	5 ccm	„	+ 25 ccm	„		
III.	1 ccm	„	+ 29 ccm	„		
IV.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„	+ 0,1 g	Diphenyl-acenaphtylen
V.	5 ccm	„	+ 25 ccm	„	+ 0,1 g	
VI.	1 ccm	„	+ 29 ccm	„	+ 0,1 g	

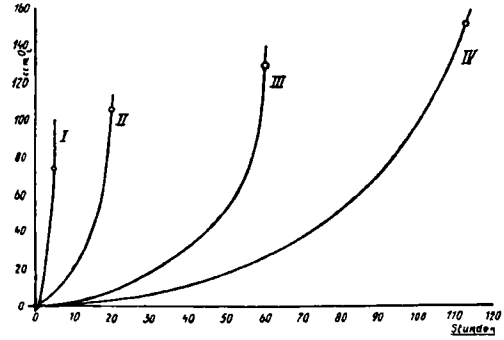


Fig. 2.

I.	15 ccm	Benz-aldehyd	+ 15 ccm	Tetrachlor-kohlenstoff	+ 0,1 g	Diphenyl-acenaphtylen
II.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„	+ 0,2 g	„
III.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„	+ 0,5 g	„
IV.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„	+ 1,0 g	„

[1]) Vgl. Karl Weber, „Inhibitorwirkungen", Stuttgart, S. 124 u. 125 (1938).

Die Gesamtheit der Beobachtungen zeigt, daß die Autoxydation des Benzaldehyds auch bei Zusatz von *9,10-Diphenyl-acenaphtylen* gehemmt wird, wobei gleichzeitig der Inhibitor chemisch verändert wird. Es wurde nun untersucht, welche Verbindungen entstanden waren.

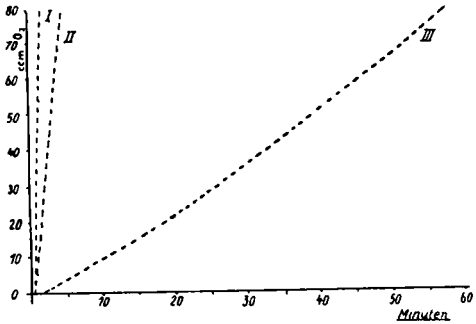


Fig. 3.

Es wurden jeweilig 15 ccm Benzaldehyd + 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt bei:
I. Bestrahlung mit einer Uviol-Lampe, II. elektrischer Zimmerbeleuchtung und III. Dunkelheit.
(Die zur Aufnahme der Aldehyd-Lösungen dienenden Schüttelenten bestanden bei allen Versuchen aus gewöhnlichem Glas.)

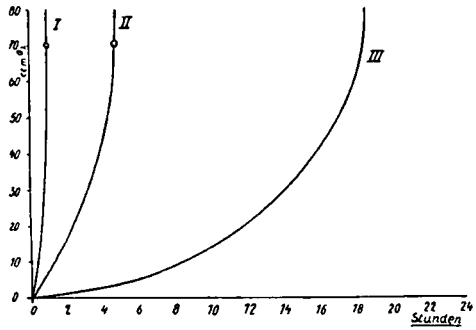
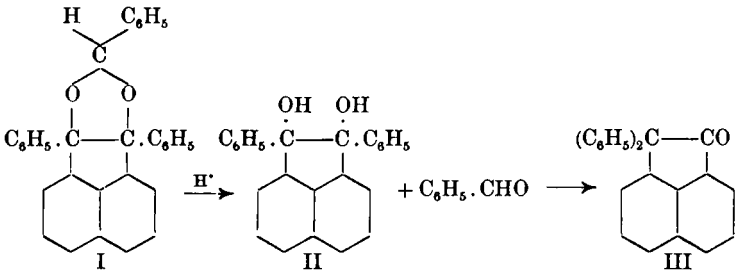


Fig. 4.

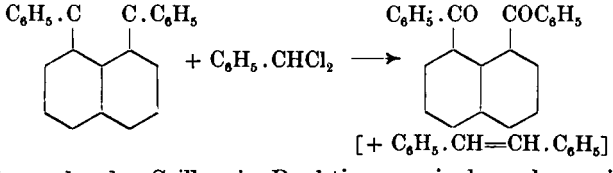
Es wurden jeweilig 15 ccm Benzaldehyd + 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 0,1 g Diphenyl-acenaphtylen geschüttelt bei:
I. Bestrahlung mit einer Uviol-Lampe, II. elektrischer Zimmerbeleuchtung und III. Dunkelheit.

Aus den hellgelb gewordenen Lösungen konnte in einer Ausbeute von 65 Proc. (bezogen auf das angewandte Diphenylacenaphtylen) eine farblose krystallisierte Substanz isoliert werden, die bei 249—249,5° schmolz und die Bruttoformel $C_{31}H_{22}O_2$ besitzt. Beim Aufkochen in salzsäurehaltigem Eisessig lieferte die Verbindung *Diphenyl-acenaphtenon* (III) und *Benzaldehyd*. Es war naheliegend, diese Reaktion entsprechend dem folgenden Schema zu deuten:



Daß in der gesuchten Verbindung tatsächlich das *cyclische Acetal* des *9,10-Diphenyl-acenaphtylen-glycols* (I) vorliegt, konnte durch dessen Synthese aus dem Glycol II und Benzaldehyd in Gegenwart von HCl bewiesen werden; der Mischschmelzpunkt gab keine Depression.

Fraglich war nur noch, ob das Acetal des *cis-* oder *trans*-Isomeren vorliegt; aus den beiden Glycolen entsteht unter den angewandten Bedingungen ein und dasselbe Derivat. Die Möglichkeit zur Bildung der beiden Stereoisomeren war bei der Umsetzung von *cis(trans)*-Dilithium- oder Dikaliumglycolat mit Benzalchlorid gegeben. Sämtliche Darstellungsversuche führten aber zur Bildung von *1,8,-Dibenzoylnaphtalin* entsprechend dem folgenden Schema:



Versuche, das *Stilben* im Reaktionsgemisch nachzuweisen, wurden nicht gemacht.

Aus der Tatsache, daß aus dem *cis-* und *trans*-Glycol dasselbe cyclische Acetal entsteht, und daß der Fünfring der *trans*-Form zum Unterschied von dem der *cis*-Form stark gespannt ist, entnehmen wir, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um das *cis-Acetal* handelt.

Bei Zusatz dieses cyclischen Acetals zur Benzaldehyd-Lösung wird die Autoxydationsgeschwindigkeit herabgesetzt — wenn auch nicht so stark wie bei Zusatz des *Diphenyl-acenaphtylens*, wie ein Vergleich der Kurven I, II und III der Fig. 5 lehrt. Diese Feststellung erklärt, weshalb die Sauerstoffaufnahme, die bei Zusatz des ungesättigten Kohlenwasserstoffs stark verzögert wird, nach der Zerstörung des Inhibitors nicht die des Aldehyds *ohne* Inhibitor erreicht. Dies ist bei Zusatz von *Dibiphenylen-äthylen*[1]) der Fall, da das ausschließlich entstehende *Fluorenon* die Autoxydation des Benzaldehyds nicht nennenswert beinflußt.

Wie ist nun die Umwandlung des *Diphenyl-acenaphtylens* in das cyclische Acetal bei der Autoxydation des Benzaldehyds zu erklären? Folgt man der Auffassung von Haber und Willstätter, wonach die Aldehydoxydation über Hydroxyl-Radikale vorwärtsgetrieben wird, so wäre das Nächstliegende die Annahme, daß die hemmende Wirkung des Acenaphtylens auf seinem Vermögen beruht, die Hydroxyle in einer Abfangreaktion an seine „exponierte" C=C—Bindung anzulagern, wobei das entstehende *Diphenyl-acenaphtylen-glycol* in einer Folgereaktion mit dem Benzaldehyd das Acetal bildet. Diese Vermutung erwies sich als unzutreffend, da sowohl das *cis-* als auch das *trans*-Glycol in sich oxydierendem Benzaldehyd nach entsprechender Aufarbeitung unverändert bleiben.

In diesem Zusammenhange beobachtete man, daß auch die beiden stereoisomeren Glycole die Autoxydation des Aldehyds hemmen, und zwar — wie aus den Kurven IV und V der Fig. 5 zu ersehen ist — die *cis*-Form stärker als die *trans*-Form. Größenordnungsgemäß entsprechen die Effekte dem des cyclischen Acetals und, wie Kurve VI zeigt,

[1]) A. **536**, 266 (1938).

auch dem des Naphtalins, woraus entnommen werden kann, daß der allen Verbindungen gemeinsame Naphtalinkern der Träger der inhibierenden Wirkung ist.

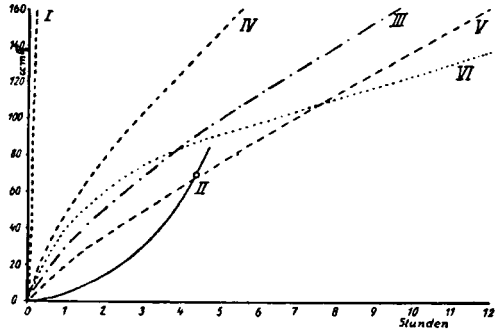
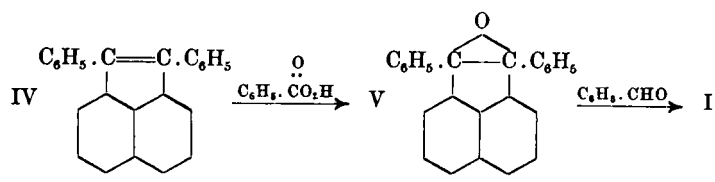


Fig. 5.

I.	15 ccm	Benzaldehyd	+ 15 ccm	Tetrachlorkohlenstoff
II.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„ + 0,1 g Diphenyl-acenaphtylen
III.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„ + 0,1 g „Cyclisches Acetal"
IV.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„ + 0,1 g *trans*-Glycol
V.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„ + 0,1 g *cis*-Glycol
VI.	15 ccm	„	+ 15 ccm	„ + 0,1 g Naphtalin

Die Fremdsubstanzen wurden nicht im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte zugesetzt, da die dadurch bedingten Fehler noch im Bereich der methodischen und apparativen Fehlerquellen liegen.

Eine weitere Bildungsmöglichkeit des Acetals, die nicht übersehen werden darf, ist die der Einwirkung der bei der Aldehydoxydation nachweislich entstehenden *Benzopersäure* auf das Acenaphtylen entsprechend dem folgenden Schema:

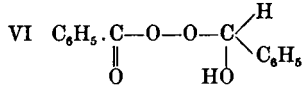


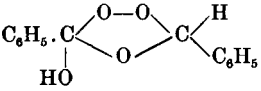
Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde einmal untersucht, ob die Persäure das fragliche *Äthylenoxyd* V zu bilden vermag, und fernerhin sollte festgestellt werden, ob das Äthylenoxyd unter den Versuchsbedingungen der Aldehyd-

oxydation Benzaldehyd zum cyclischen Acetal anlagert. Tatsächlich bleibt die Benzopersäure unter milden Bedingungen ohne Einwirkung auf das Acenaphtylen; der resistente Kohlenwasserstoff wird erst von einem großen Überschuß der Persäure angegriffen, dabei aber zum *1,8-Dibenzoyl-naphtalin* oxydiert. Auch in Gegenwart von Benzaldehyd (bei Ausschluß von Sauerstoff) oxydiert die Persäure den ungesättigten Kohlenwasserstoff zum Dibenzoyl-naphtalin; das cyclische Acetal entsteht unter diesen Bedingungen nicht.

Die Beobachtung, daß die Persäure unter milden Bedingungen ohne Einwirkung bleibt und unter schärferen Bedingungen, die aber nicht mehr denen der Benzaldehydautoxydation entsprechen, die Äthylenbindung unter Bildung von Ketonen sprengt, konnte schon früher beim *Dibiphenylenäthylen*[1]) gemacht werden. Auch wurde hier nachgewiesen, daß das auf anderem Wege zugängliche *Dibiphenylen-äthylenoxyd* bei der Autoxydation des Benzaldehyds unverändert bleibt. Die Gesamtheit der Beobachtungen spricht dafür, daß *die Benzopersäure nicht für die Entstehung des cyclischen Acetals bei der Autoxydation des Benzaldehyds verantwortlich zu machen ist.*

Die Feststellung, daß die Benzopersäure in Gegenwart von Benzaldehyd das cyclische Acetal nicht bildet, schließt die weitere Möglichkeit aus, daß etwa ein Addukt von Benzopersäure an Benzaldehyd, das nach VI[2]) oder den Ozoniden entsprechend nach VII zu formulieren wäre:



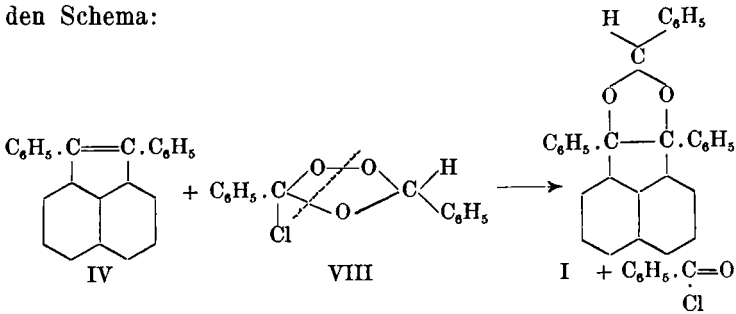


direkt oder über seine Zerfallsprodukte wirksam ist. Wir haben das ozonisierte *Stilben* und das *Ozonid des Chlor-stilbens* (VIII), das in seiner Struktur dem cyclisch formulierten Addukt VII besonders nahestehen würde, tagelang auf *Diphenyl-acenaphtylen* einwirken lassen. Da der ungesättigte Kohlenwasserstoff unverändert zurückgewonnen wird, so

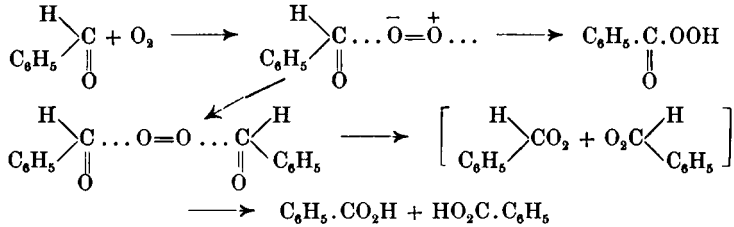
[1]) A. **536**, 266 (1938).

[2]) Vgl. A. Rieche, Z. a. Ch. **41**, 708 (1938).

entfällt die Möglichkeit einer Addition etwa nach dem folgenden Schema:

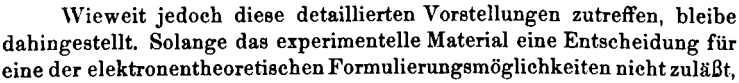


Eine Möglichkeit, die Autoxydation des Aldehyds und deren Inhibierung durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit allen Folgeerscheinungen. widerspruchlos zu deuten, ersehen wir in dem bereits früher von uns vertretenen Vorgang:



Danach bindet ein durch Aufnahme von Lichtenergie oder sonstwie angeregtes Aldehydmolekül molekularen Sauerstoff, der durch die polare Carbonylgruppe polarisiert und damit aktiviert wird[1]). Das Moladdukt stabilisiert sich ent-

[1]) Nach der Octett-Theorie wäre es naheliegend, die Aktivierung des Aldehyds und die nachfolgende des Sauerstoffs folgendermaßen zu formulieren:



Wieweit jedoch diese detaillierten Vorstellungen zutreffen, bleibe dahingestellt. Solange das experimentelle Material eine Entscheidung für eine der elektronentheoretischen Formulierungsmöglichkeiten nicht zuläßt, sollen Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Aktivitätszuständen durch gestrichelte Linien und Plus-Minus-Zeichen angedeutet werden.

weder zur Benzopersäure, oder es reagiert mit einem zweiten Molekül Aldehyd unter Bildung von 2 Molekülen Benzoesäure. Hierbei muß sich der Sauerstoff auf 2 Moleküle aufteilen; ein Zwischenzustand, der durch die (in eckige Klammern gefaßten) peroxydischen Gebilde nicht näher formulierbar angedeutet ist. In welchem Stadium die freiwerdende Energie ein weiteres Aldehydmolekül anregt oder ob ein und dasselbe Aldehydmolekül etwa wie das von Ziegler und Mitarbeiter[1]) untersuchte *Triphenyl-methyl* den Sauerstoff wiederholt übertragen kann, das sind Fragen, die zunächst noch offen gelassen werden sollen.

Die Tatsache, daß die Oxydation eines Inhibitormoleküls die vieler Aldehydmoleküle unterbindet, läßt sich im Falle des *Dibiphenylen-äthylens* so deuten, daß das Benzaldehyd-Sauerstoff-Addukt als Glied der Reaktionskette zerstört wird, wobei der Sauerstoff den Inhibitor zu *Fluorenon* oxydiert. Das — wie oben beschrieben — reaktionsträgere *Diphenyl-acenaphtylen* greift in die Kettenreaktion erst in einem späteren Stadium ein, damit, daß es die außerordentlich reaktiven Peroxyde[2]) $C_6H_5{>}\overset{H}{C}{<}\overset{O\cdots}{O\cdots}$ wegfängt und dabei in das cyclische Acetal übergeht.

Die Untersuchungen über die Hemmung der Aldehydautoxydation durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe führte immer wieder zu dem Ergebnis, daß die verzögernde Wirkung und die chemische Umformung des Inhibitors in ursächlichem Zusammenhange zueinander stehen. Da hierbei gewisse besonders reaktionsfähige Äthylenbindungen in Mitleidenschaft gezogen werden, so wird der Inhibitoreffekt auf deren Anwesenheit zurückgeführt. Die ausgesprochen

[1]) A. **504**, 162, 182 (1933).

[2]) Zum gleichen Peroxyd könnte die Einwirkung von Benzopersäure auf Benzaldehyd nach Art einer Prileshajewschen Reaktion führen:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{C}.OOH + C_6H_5.CHO \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{\ddot{O}}{|}}{C}.OH + C_6H_5{-}\overset{H}{C}{<}\overset{O}{O}$$

Daß aber unter diesen Bedingungen das cyclische Acetal nicht entsteht, wurde bereits oben berichtet.

chemische Deutung des Effektes in den von uns untersuchten besonders gelagerten Fällen schließt nicht die Möglichkeit aus, daß hier nebenher und in anderen Fällen vielleicht ausschließlich rein *physikalische* Vorgänge im Spiele sind[1]). Hiernach würden die gelockerten Elektronen der C=C-Bindung dem Aldehydmolekül die zur Autoxydation erforderliche Anregungsenergie wegnehmen und entwerten. Sofern nun die ihrerseits angeregten Acceptormoleküle keine chemische Veränderung erleiden, würde es sich um eine negative Katalyse handeln, wie sie vielleicht im Beispiel der bekannten Hydrochinonwirkung vorliegt[1]).

Im Zusammenhang hiermit wurde die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart solcher ungesättigter Verbindungen untersucht, deren Oxydation kaum zu erwarten war. Geeignet hierfür erschienen Verbindungen mit N=O- und N=N-Bindungen, wie sie im *Nitrobenzol* und *Azobenzol* vorhanden sind. Soweit bisher festgestellt ist[2]), hemmen auch diese ungesättigten Stickstoffderivate die Autoxydation des Benzaldehyds merklich, ohne daß indes eine chemische Veränderung der Inhibitoren nachzuweisen wäre. Sehr beträchtlich ist die hemmende Wirkung des *Nitroso-benzols*, das aber allmählich oxydiert wird und in dem Maße seine inhibierende Eigenschaft einbüßt. Die Untersuchungen werden unter den hier gebrachten Gesichtspunkten fortgeführt.

Der Firma *Henkel & Cie*-Düsseldorf, ferner der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

A. Darstellung des 9,10-Diphenyl-acenaphtylens.

Das *9,10-Diphenyl-acenaphtylen* wird aus dem *9,10-Diphenyl-acenaphtylen-glycol* in Vereinfachung der von Wittig u. Mitarb.[3]) angegebenen Vorschrift auf folgendem Wege hergestellt:

0,1 Mol *cis-* oder *trans-9,10-Diphenyl-acenaphtylenglycol* (34 g) werden in getrocknetem Aceton eben gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 0,2 Mol Natriumjodid (30 g) in Aceton versetzt. Man

[1]) Vgl. hierzu K. Weber, „Inhibitorwirkungen", Stuttgart (1938).
[2]) Vgl. Dissertation von Konrad Henkel, Karlsruhe (1939).
[3]) B. **64**, 2409 (1931).

sättigt hierauf das Reaktionsgemisch mit HCl-Gas, wobei das *Diphenyl-acenaphtylen* über das intermediär entstehende *9,10-Dijodid* gebildet wird. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand zur Beseitigung des abgeschiedenen Jods mit Bisulfitlauge verrieben und mit Wasser gut gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man den orangefarbenen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 161—162°. Ausbeute 84 Proc. d. Th.

0,0371 g Subst.: 0,1288 g CO_2, 0,0174 g H_2O.

$C_{24}H_{16}$ Ber. C 94,7 H 5,3 Gef. C 94,7 H 5,2.

B. Zur Darstellung und Konstitutionsaufklärung des cyclischen Acetals des cis-9,10-Diphenyl-acenaphtylenglycols mit Benzaldehyd.

1. Bildung des cyclischen Acetals in sich autoxydierendem Benzaldehyd.

1 g *9,10-Diphenyl-acenaphtylen* wird in 30 ccm Benzaldehyd (reinst von Schering) in einer Sauerstoff-atmosphäre solange geschüttelt, bis die ursprünglich orangefarbene Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Das Reaktionsgemisch wird der Wasserdampfdestillation unterworfen und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge und heißem Wasser zur Entfernung der Benzoesäure gewaschen.

Nach 1-maligem Umkrystallisieren dieses Rückstandes schmilzt das Acetal bei 244—246°. Ausbeute 65 Proc. d. Th. Die farblosen Krystalle werden noch mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert, bis der konstante Schmelzp. 249 bis 249,5° erreicht ist.

2,725 mg Subst.: 8,72 mg CO_2, 1,34 mg H_2O.

$C_{31}H_{22}O_2$ Ber. C 87,3 H 5,2 Gef. C 87,3 H 5,5.

Das cyclische Acetal ist in den gebräuchlichen Solventien schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit olivgrüner Farbe.

2. Darstellung des cyclischen Acetals aus 9,10-Diphenyl-acenaphtylen-glycol.

0,5 g *cis-* bzw. *trans-9,10-Diphenyl-acenaphtylen-glycol*[1]) werden in 5 ccm Benzaldehyd gelöst. Dann wird HCl-Gas

[1]) Wittig u. Mitarb., a. a. O.

eingeleitet und einige Zeit stehen gelassen. Von den abgeschiedenen Krystallen wird dekantiert und die Krystalle werden mit Methanol gewaschen. Das Rohprodukt (0,47 g) vom Schmelzp. 247° wurde 3-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 248—249°. Mischschmelzpunkt mit dem oben erhaltenen Acetal gibt keine Depression.

3. Versuche zur Darstellung des cyclischen Acetals aus dem Dilithium- bzw. Dikalium-glycolat des 9,10-Diphenyl-acenaphtylen-glycols.

a) Zu einer Lösung von 1,7 g *cis-* bzw. *trans-9,10-Diphenyl-acenaphtylen* (0,005 Mol) in wenig absolutem Äther läßt man (im Schlenk-Rohr unter Stickstoff) eine ätherische Lösung von 0,22 g *Methyl-lithium*[1]) (0,01 Mol) zutropfen. Unter Methan-Entwicklung scheidet sich das *cis*-Dilithiumglycolat ab, während das *trans*-Isomere eine klare Lösung bildet. Hierauf fügt man 0,8 g i. V. destilliertes Benzalchlorid (0,005 Mol) hinzu und erhitzt das verschlossene Rohr 24 Stunden auf 100°, da in der Kälte keine Umsetzung zu beobachten ist.

Von den an der Glaswand abgeschiedenen Krystallen wurde dekantiert und die ätherische Lösung mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert, wobei man 0,3 g Ausgangsmaterial zurückgewann. Die an der Glaswand abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 188° und gaben mit dem vergleichsweise hergestellten *1,8-Dibenzoyl-naphtalin*[2]) vom Schmelzp. 189—190° keine Depression.

b) Zu einer Lösung von 1 g *cis-* bzw. *trans-9,10-Diphenyl-acenaphtylen-glycol* in absolutem Äther läßt man unter Stickstoff eine Lösung von *Phenyl-isopropyl-kalium*[3]) zulaufen, bis beim Umschütteln die dunkelrote Farbe der metallorganischen Verbindung nicht mehr verschwindet. Das sich bildende Dikaliumglycolat fiel dabei in farblosen Flocken aus. Nach dem Zusatz von dem $1\,^1/_2$-fachen der be-

[1]) H. Gilman u. Mitarb., Am. Soc. **55**, 1252 (1933).
[2]) E. Beschke, A. **369**, 201 (1909).
[3]) Ziegler u. Mitarb., A. **473**, 19 (1929).

rechneten Menge Benzalchlorid schüttelte man das verschlossene Rohr einen Tag, ohne indes eine Umsetzung festzustellen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden auf 100° erhitzt, mit Wasser durchgeschüttelt und vom Äther befreit. Der Rückstand lieferte nach dem Verreiben mit Methanol und nach dem Umlösen aus Essigester das bei 189—190° schmelzende *1,8-Dibenzoyl-naphtalin.* Ausbeute 0,5 g.

C. Einwirkung von Benzopersäure auf 9,10-Diphenyl-acenaphtylen.

1. Eine Lösung von 0,01 Mol *9,10-Diphenyl-acenaphtylen* (3,0 g) und 0,01 Mol *Benzopersäure*[1]) in 100 ccm Chloroform ließ man 3 Tage im Eisschrank stehen. Die Lösung hatte ihre orange Farbe nicht verändert; ferner wurde die Anwesenheit von Benzopersäure mit Jodkalium-Stärke-Papier nachgewiesen. Hierauf erwärmte man die Reaktionsmischung, bis die Benzopersäure zersetzt war. Nach dem Durchschütteln mit Natronlauge und dann mit Wasser verjagte man das Lösungsmittel und krystallisierte den Rückstand aus Eisessig um. Man erhielt das Ausgangsprodukt vom Schmelzp. 160—160,5° in einer Ausbeute von 90 Proc. d. Th. wieder zurück.

2. Eine Lösung von 0,001 Mol *Diphenyl-acenaphtylen* (0,3 g) und 0,05 Mol *Benzopersäure* in 25 ccm Chloroform ließ man 7 Stunden bei 25° stehen. Nach dem Ausschütteln der überschüssigen Säure mit Sodalösung und mit Wasser verjagte man das Lösungsmittel, wobei ein gelblicher, schmieriger Rückstand verblieb. Umkrystallisieren aus Essigester oder Eisessig führte zum *1,8-Dibenzoyl-naphtalin*, das mit dem bei 189—190° schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression gibt. Ausbeute ungefähr 30 Proc. d. Th.

3. Eine Lösung von 0,001 Mol *Diphenyl-acenaphtylen* (0,3 g) und 0,01 Mol *Benzopersäure* in 40 ccm Chloroform ließ man zusammen mit 0,01 Mol *Benzaldehyd* unter Stickstoff 7 Stunden bei 25° stehen. In dieser Zeit hatte sich die Lösung nahezu entfärbt. Man schüttelte mit Natriumbisulfit-Lösung, wobei die überschüssige Persäure reduziert wurde und schüttelte anschließend mit Wasser durch. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels i. V. verblieb ein öliger Rückstand, der in Äther aufgenommen wurde und mit Natriumbisulfit-Lösung, dann mit Natronlauge und schließlich mit Wasser durchgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der schmierige Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Auch hier wurde *1,8-Dibenzoyl-naphtalin* in einer Ausbeute von rund 25 Proc. d. Th. erhalten. Das sehr schwer lösliche *cyclische Acetal des Diphenyl-acenaphtylen-glycols* war im Rückstand nicht nachzuweisen.

---

[1]) Dargestellt nach Organic Synth. 8, 30 (1928).

D. Einwirkung von Stilben-ozonid bzw. Chlorstilben-ozonid auf 9,10-Diphenyl-acenaphtylen[1]).

1,8 g *Stilben* (0,01 Mol) oder 2,2 g *α-Chlor-stilben* (0,01 Mol) in 80 ccm Chloroform werden bei – 25° ozonisiert und nach 2 Stunden wird zum Vertreiben des überschüssigen Ozons $^1/_2$ Stunde Sauerstoff durch die Lösung geleitet. In dieser wird nun 1 g *Diphenyl-acenaphtylen* (0,03 Mol) gelöst und das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen gelassen. Die orange Farbe der Lösung ändert sich nicht. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und nach dem Verjagen des Lösungsmittels gewinnt man den unveränderten Kohlenwasserstoff zurück.

Auch mehrstündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches ohne und mit Zusatz von Eisessig läßt den Kohlenwasserstoff unberührt.

Schließlich wurden zu einem weiteren Ansatz von ozonisiertem *α-Chlorstilben* und *Diphenyl-acenaphtylen* unter Stickstoff 10 ccm Benzaldehyd zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen ist der Kohlenwasserstoff unverändert zurückzugewinnen.

E. Zur Messung der Sauerstoff-Aufnahme durch Benzaldehyd.

Im Apparativen und Methodischen wurde entsprechend den früheren Mitteilungen[2]) verfahren. Die Versuchstemperatur war stets 20,0 ± 0,1°.

Da die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme sehr stark von der Schüttelgeschwindigkeit abhängt, wurden die zu vergleichenden Ansätze gleichzeitig in einer Apparatur bewegt, die 6 Schüttelenten aufnehmen konnte.

---

[1]) Bearbeitet von Herrn Dr. W. Lange.

[2]) Wittig u. Lange, A. **536**, 281 (1938).

(Abgeschlossen am 28. Oktober 1939.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig

Beiträge zur enzymatischen Umsetzung von Brenztraubensäure und Oxalessigsäure.

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. LI;

von *Heinrich Wieland*, *Otto Probst*, *Hans Walch*, *Werner Schwarze* und *Konrad Rauch*.

Mit 6 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 25. August 1939.)

Bei der Bedeutung, die der Brenztraubensäure beim biologischen Abbau der Kohlenhydrate zukommt, haben wir noch einmal ihr Verhalten in Gegenwart von Hefe und von Muskelgewebe genauer untersucht. Außer dem carboxylatischen Abbau

$$\text{I}\quad CH_3.CO.CO_2H \longrightarrow CH_3.\underset{H}{CO} + CO_2$$

steht ja noch eine Veränderung der Brenztraubensäure zur Diskussion, bei der sie auf dem Weg der Dehydrierung in kleine Bruchstücke zerlegt werden kann. Diese Reaktion, für deren Auftreten weiteres Versuchsmaterial erwünscht wäre, läßt sich kaum anders als nach II oder IIa formulieren.

$$\text{II}\quad H_3C.C(OH)_2.CO_2' \xrightarrow{+H^+} CH_3.CO_2H + CO_2 + 2H$$

$$\text{IIa}\quad H_3C.\underset{\dot{O}H}{C}(OH).\underset{\dot{O}H}{C}:O \xrightarrow{-2H} CH_3.CO_2H + CO_2$$

Dabei wird also angenommen, daß die Brenztraubensäure an der CO-Gruppe hydratisiert vorliegt.

Einen starken experimentellen Rückhalt hat eine derartige Reaktionsweise durch die Feststellung von H. A. Krebs[1]) erfahren, nach der Brenztraubensäure durch Bakterien und

[1]) Biochem. J. **31**, 661 (1937); Krebs u. Johnson, Biochem. J. **31**, 645 (1937).

manche Organe, namentlich durch Hoden, dismutativ in Milchsäure, Essigsäure und CO_2 zerlegt wird (III).

III $CH_3.C(OH)_2.CO_2' + CH_3.CO.CO_2H \xrightarrow{+H^+} CH_3CO_2H + CO_2 + CH_3.CHOH.CO_2H$

Nach Lipmann[1]), der über eine wenn auch mäßige Dehydrierbarkeit von Pyruvat durch gewisse Milchsäurebakterien berichtet, bedarf das Enzym, das diese Reaktionsweise beschleunigt, ebenso der Mitwirkung der Cocarboxylase, wie die einfache Reaktion gemäß I sie erfordert. Die gleiche Feststellung ist vor kurzem von Banga, Ochow und Peters[2]) gemacht worden.

Nicht nur wegen dieses Zusammenhanges, sondern auch aus allgemeinen chemischen Gründen hat man zu prüfen, ob die nach Schema II und III formulierten enzymatischen Reaktionen der Brenztraubensäure nicht nur die Fortsetzung der Grundreaktion I darstellen. Denn an sich ist es — wenn wir zunächst die Reaktion III betrachten — wohl denkbar, daß der nach I zuerst entstandene Aldehyd durch das im Effekt „dismutativ" wirksame Enzym zur spezifischen Hydrierung von Brenztraubensäure verwendet wird.

IV $CH_3.C(OH)_2H + CH_3.CO.CO_2H \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3.CHOH.CO_2H$

Ebenso lassen sich natürlich auch alle Reaktionen, in denen nach Schema II wirksamer Wasserstoff auftritt, verstehen.

Die Versuche, die zuerst hier mitgeteilt werden sollen, gingen von der Absicht aus, die Frage nach dem Reaktionsmechanismus zu klären.

Versuche mit Hefe (O. Probst).

Diese Versuche schließen sich den früher veröffentlichten[3]) an. Wir haben uns bemüht, die Umsetzung der Brenztraubensäure, in Luft wie unter Stickstoff, so vollständig, als es die analytischen Methoden zuließen, zu erfassen. Vor allem ist auch auf das Auftreten von Milchsäure im Sinne der Gleichung III geprüft worden. In kine-

[1]) Enzymol. **4**, 66 (1937).
[2]) Biochem. J. **33**, 1109 (1939).
[3]) A. **507**, 208 (1933).

tischer Hinsicht ist beachtenswert, daß die Kurven der O_2-Aufnahme von Hefe bei Gegenwart von Pyruvat eine ausgesprochene Hemmung erkennen lassen, ganz im Gegensatz zu denen der Dehydrierung von Alkohol oder Acetat. Diese Erscheinung läßt sich bereits aus den früher angegebenen Werten[1]) deutlich erkennen, und wir haben sie auch jetzt beobachtet. Sie kommt in den Fig. 1 und 2 deutlich zum Ausdruck. In Fig. 1 ist gleichzeitig ein paralleler Versuch mit $^m/_{16}$-Lactat dargestellt. Man erkennt auch hier Kurve II als Hemmungskurve, bei der freilich

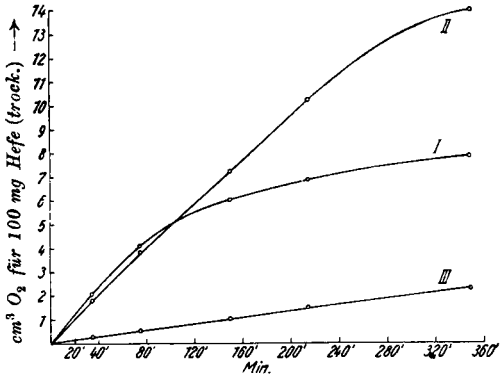


Fig. 1. Unterhefe, 19 Stunden verarmt.
I Mit $^m/_{16}$-Na-pyruvat. II Mit $^m/_{16}$-Na-lactat. III Ohne Zusatz.

die Verflachung viel später einsetzt als bei I. Die Ursache dieser Hemmung liegt in der Verschiebung der Acidität nach der alkalischen Seite, bedingt durch die Bildung von primärem Carbonat als Produkt der Decarboxylierung des Pyruvats, das auch bei der Dehydrierung von Lactat zuerst entsteht. Nach Lohmann[2]) nimmt die Wirksamkeit der Carboxylase bei p_H-Werten > 7 sehr erheblich ab, und es ist kaum zweifelhaft, daß sich in dem Abklingen unserer O_2-Aufnahmekurven diese Hemmung des Pyruvatumsatzes äußert. Sorgt man nämlich durch Pufferung mit Phosphat

[1]) a. a. O. S. 210.
[2]) K. Lohmann u. Ph. Schuster, Bio. Z. **294**, 188 (1937).

oder auch mit freier Brenztraubensäure dafür, daß die Reaktionslösung nicht alkalisch wird, so wird die Hemmung praktisch aufgehoben. Die Kapazität des Phosphatpuffers (Fig. 2, II) hat zwar nicht ganz ausgereicht; jedoch ist hier und vor allem in Kurve III die günstige Wirkung des

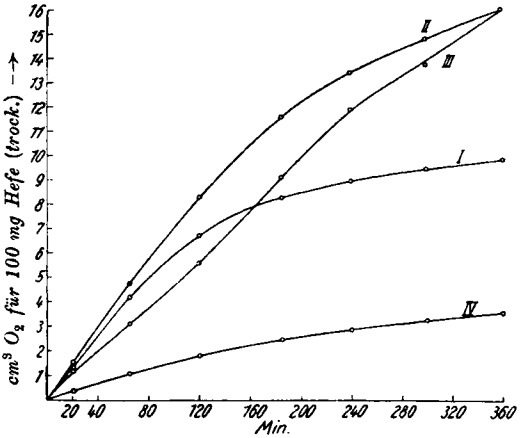


Fig. 2. Unterhefe P 10/6 vom 13. VI. 38, 20 Stunden verarmt.
I Pyruvat $^{m}/_{16}$. II Pyruvat $^{m}/_{16}$, $p_H = 6{,}6$ ($^{m}/_{24}$-Phosphat).
III „ $^{m}/_{32}$ + Brenztraubensäure $^{m}/_{32}$. IV Ohne Zusatz.

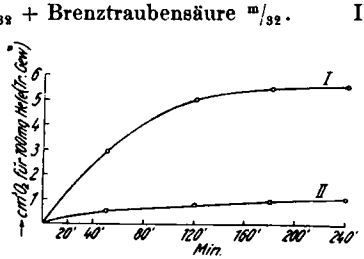


Fig. 3.
Oberhefe, 1-mal zentrifugiert; 16 Stdn. verarmt; nochmals zentrifugiert.
Pyruvat $^{m}/_{16}$: I + 115 γ Alkohol. II Ohne Alkohol.

sachgemäß eingestellten Mediums ganz deutlich. Die Induktionswirkung durch Spuren von Äthylalkohol, die wir bei der aeroben Dehydrierung von Acetat durch Hefe vor einiger Zeit[1]) beschrieben haben, ließ sich auch bei Pyruvat beobachten (Fig. 3).

[1]) A. **536**, 56 (1938).

Bilanzversuche.

A. *Unter Stickstoff.* Diese Versuche wurden ausgeführt, weil sie am meisten Erfolg versprachen, neben dem carboxylatischen Abbau der Brenztraubensäure auch die „dismutative" Reaktion, bei der Milchsäure entsteht, anzutreffen.

Um mit präparativ angemessenen Substanzmengen arbeiten zu können, benutzt man die früher beschriebenen [1]), mit aufgesetztem Manometer versehenen Kolben. Das entwickelte Kohlendioxyd wurde direkt gemessen. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die Reaktion mit 2 n-Schwefelsäure zum Stillstand gebracht. Aus einem aliquoten Teil des Kolbeninhalts wurde, unter Vermeidung von Verlusten, der *Acetaldehyd* im Wasserbad durch einen Stickstoffstrom innerhalb 2 Stunden in ein mit eingestellter Bisulfitlösung beschicktes Zehnkugelrohr übergetrieben und dort nach Clausen [2]) jodometrisch bestimmt. In einem anderen Anteil ermittelte man, nach Enteiweißung mit Wolframat, die nicht umgesetzte *Brenztraubensäure* nach der als geeignet erkannten colorimetrischen Methode von Straub [3]). Zur *Milchsäurebestimmung* bediente man sich der von Friedemann und Graeser [4]) angegebenen Methode. Der letzte Anteil wurde schwach alkalisch auf $^1/_3$ seines Volumens eingedampft. Das Destillat konzentrierte man durch wiederholte Destillation, um übergegangenen Alkohol und Aldehyd mit Bichromat-Schwefelsäure nach Nicloux [5]) zu bestimmen. Der colorimetrisch festgestellte Aldehydgehalt erlaubte dann die Ermittlung des *Alkohols*. Die *Essigsäure* wurde aus der schwefelsauren Lösung i. V. in der üblichen Weise abdestilliert. Mitgegangene Brenztraubensäure wurde wieder colorimetrisch bestimmt und vom Titerwert des Destillats abgezogen.

Wir bringen nachstehend die Ergebnisse von zwei parallelen Ansätzen, die mit der gleichen Hefe durchgeführt wurden; der eine (Ia) enthielt nur Na-Pyruvat, während der andere (Ib) mit $^m/_{20}$-Phosphat $p_H = 6{,}6$ gepuffert war. Dadurch wurde eine mäßige Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit herbeigeführt, die an sich wegen der geringen Durchlässigkeit der Hefezelle für Brenztraubensäure mäßig ist [6]). Unter II sind die Ergebnisse eines Versuches mit anderer Hefe und mit Pyruvat–Brenztraubensäure 1 : 1 angegeben.

---

[1]) A. **492**, 183 (1932).

[2]) J. Biol. Chem. **52**, 263 (1922); **73**, 335 (1927).

[3]) H. **244**, 117 (1936). [4]) J. Biol. Chem. **100**, 291 (1933).

[5]) Beschrieben bei Lundin, Bio. Z. **141**, 317 (1923); vgl. auch K. Heicken, A. **534**, 78 (1938).

[6]) Vgl. F. Lynen, A. **539**, 15 (1939).

Ia und Ib. Das Trockengewicht der Hefe, Stamm Rn 30/5 betrug 1,165 g, die Zeit des vorbereitenden Schüttelns unter Sauerstoff 22 Stunden. Gesamtvolumen 80 ccm. $T = 30°$. An Na-Pyruvat waren jeweils 8 Mmol eingesetzt. Versuchsdauer $1^3/_4$ Stunden.

II. Trockengewicht der Hefe, Stamm P 10/6: 1,095 g. Verarmungszeit $23^1/_2$ Stunden. Eingesetzte Brenztraubensäure 6,52 Mmol. Versuchsdauer 4 Stunden. Über II′ vgl. weiter unten.

	Mmol Brenztraubensäure umgesetzt	Acetaldehyd	Alkohol	Essigsäure	CO_2	Milchsäure
Ia	1,87	0,262	0,687	0,734	1,56	0,125
Ib	2,34	0,477	0,735	0,874	1,96	0,168
II	3,71	1,07	1,16	1,25	3,47	0,074
II′	4,42	0,5	1,65	1,16	5,64	0,129

Es sind außerdem mehrere gleichartige Versuche angestellt worden, in denen nur die Milchsäure bestimmt wurde, und nebenher bestimmte man immer auch den Milchsäuregehalt der leeren Hefe. Bierhefe enthält immer eine ganz geringe Menge Milchsäure. In den Ansätzen mit Pyruvat wurde ohne Ausnahme der 3—5-fache Wert gefunden. Es ist demnach sicher, daß neben der Hauptreaktion I, die von der Aufteilung des Aldehyds in Alkohol und Essigsäure gefolgt ist, auch die zweite anaerobe Enzymreaktion, bei der neben Essigsäure und CO_2 *Milchsäure* entsteht, einhergeht. Die gegenüber dem Alkohol höheren Essigsäurewerte aller Versuche bestätigen dies.

B. *Versuche unter Sauerstoff.* In Ergänzung der früher[1]) mitgeteilten Bilanzversuche ist jetzt auch die *Milchsäure* bestimmt worden. Die Werte für II′ der oben stehenden Tabelle enthalten das Ergebnis. Der Ansatz II′ entsprach in jeder Hinsicht dem anaeroben II. Auch unter aeroben Verhältnissen findet man also Milchsäure. Der Umsatz an Brenztraubensäure ist unter Luft deutlich größer als unter Stickstoff.

Die von uns hier benützten Bilanzgefäße lassen sich nicht so lebhaft schütteln, daß eine ausreichende Durchmischung von Flüssigkeit und Gas zustande kommt. Wäre dies der Fall, würde der Unterschied zwischen aerobem und anaerobem Umsatz wohl größer werden.

[1]) A. **507**, 208 (1938).

Versuche mit Muskel [H. Walch[1])].

Die zuerst zu besprechenden Versuche wurden am Brustmuskel der Taube ausgeführt.

Das in der Fleischmaschine zerkleinerte Gewebe kam 10 bis 15 Minuten nach der Tötung des Tieres zu den Versuchen. Die Ansätze, in denen der zeitliche Verbrauch der Brenztraubensäure bestimmt wurde, liefen in $^1/_2$-Literflaschen. Sie wurden an einem Brett befestigt, das in demselben Thermostaten ($T = 38°$) hin und her bewegt wurde, in dem man gleichzeitig die O_2-Aufnahme desselben Materials in derselben Suspension bestimmte. Diese enthielt das Pyruvat, das aus jeweils frisch i. V. destillierter Brenztraubensäure bereitet war, teils mit Ringer-Phosphat ($^m/_{60}$), teils mit carbonatfreier Krebsscher Lösung auf $p_H = 7{,}4$ gepuffert. Es wurden für die Ansätze zur Bestimmung des Pyruvatumsatzes jeweils 15 g Muskelbrei verwendet. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen betrug 120 ccm. Nach bestimmten Zeiten wurden jeweils 5 ccm den Flaschen entnommen und darin wurde mit Salicylaldehyd colorimetrisch die Brenztraubensäure bestimmt, nachdem man mit 1 ccm 4 n-Schwefelsäure und dann mit ebensoviel 20-proc. Natriumwolframatlösung (zur Fällung des Eiweißes) versetzt hatte.

Die Ansätze unter I und II sind jeweils mit dem gleichen Muskelbrei ausgeführt.

Aerobe Versuche.

	mg Brenztraubensäure	Mol. Konzentration	Pufferlösung
Ia	35,2	$^m/_{300}$	Ringer-Phosphat
Ib	36,0	$^m/_{300}$	Krebssche Lösung
IIa	92,4	$^m/_{110}$	Desgl.
IIb	91,2	$^m/_{110}$	Desgl.

Messung des Brenztraubensäure-Verbrauchs.

Nach Minuten		10	20	30	40	60	120
mg Brenztraubensäure gef.	Ia	—	6,7	—	0,5	0,5	—
	Ib	18	9,7	4,4	3,4	1,5	—
	IIa	—	59,2	—	43,6	—	33,2
	IIb	—	60,0	—	39,8	—	28,0
mg Brenztraubensäure verbr.	Ia	—	28,5	—	34,7	34,7	—
	Ib	14	22,3	27,6	28,6	30,5	—
	IIa	—	32,0	—	41,9	47,6	58,0
	IIb	—	33,3	—	45,8	53,5	65,3
mg Milchsäure, gef.	IIa	77,4*)	106,6	—	106,6	—	109,0
	IIb	62,0*)	92,7	—	98,1	—	94,5

*) Anfangswert.

[1]) Dissertation, München 1937.

Bei den Ansätzen II wurden jeweils 10 ccm zur Analyse entnommen. Davon dienten 1 ccm zur Bestimmung der Brenztraubensäure, 8 ccm zu der der Milchsäure.

Anaerobe Versuche.

	mg Brenztraubensäure	Mol. Konzentration	Pufferlösung
Ia	32,0	$^m/_{300}$	Krebssche Lösung
Ib	36,0	$^m/_{300}$	Desgl.
Ic	30,8	$^m/_{360}$	Desgl.
Id	30,4	$^m/_{360}$	Desgl.

Messung des Brenztraubensäure-Verbrauchs.

Nach Minuten		10	20	30	40	60
mg Brenztraubensäure gef.	Ia	27,0	27,0	24,8	—	21,8
	Ib	26,9	—	—	—	17,0
	Ic	—	(38,3)	—	10,1	5,9
	Id	—	22,2	—	17,0	11,9
mg Brenztraubensäure verbr.	Ia	3,2	3,2	5,4	—	8,4
	Ib	2,7	—	—	—	12,6
	Ic	—	—	—	15,5	19,7
	Id	—	8,7	—	13,9	19,0

Trotz der starken Schwankungen, die die anaeroben Versuche aufweisen, sieht man mit aller Deutlichkeit, daß die Brenztraubensäure von Taubenmuskelbrei unter Sauerstoff erheblich rascher umgesetzt wird als bei dessen Ausschluß. Dabei findet man auffallenderweise in den parallel laufenden Ansätzen in der Barcroft-Warburg-Apparatur keine erhöhte Sauerstoffaufnahme bei Gegenwart von Pyruvat gegenüber dem Eigenverbrauch des Muskelbreis. Dies ergibt sich aus dem nachstehenden Kurvenbild (Fig. 4). $^m/_{50}$- und $^m/_{200}$-Pyruvat bewirken eine beträchtliche Hemmung gegenüber der O_2-Aufnahme des zusatzfreien Muskels. Selbst unter der Annahme, daß die Anwesenheit von Pyruvat die Eigenatmung des Gewebes vollständig aufhebe und daß aller Sauerstoff für die Oxydation des Zusatzes verbraucht werde, fände man keine Übereinstimmung zwischen dem in den Großversuchen festgestellten Verbrauch von Brenztraubensäure und der manometrisch gemessenen Sauerstoffaufnahme.

Die „hemmende“ Wirkung von Pyruvat auf die O_2-Aufnahme finden wir ebenso scharf ausgeprägt beim Nackenmuskel des Stiers (Fig. 5). Allerdings wird hier durch sehr

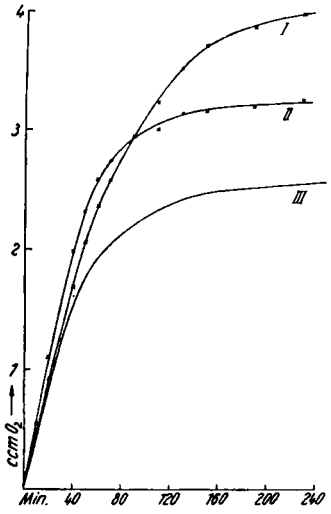


Fig. 4.

Taubenbrustmuskel, in Ringer-Phosphat ($^m/_{60}$); je 1 g Muskelbrei.
I Ohne Zusatz. II $^m/_{200}$-Pyruvat. III $^m/_{60}$-Pyruvat.

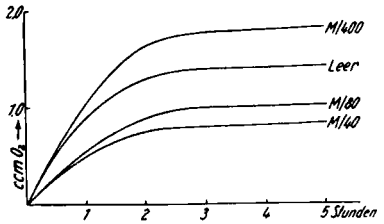


Fig. 5.

Rindsmuskel und Pyruvat. Phosphat $^m/_{80}$; je 1 g Muskelbrei.

geringe Pyruvatkonzentration der Sauerstoffverbrauch gesteigert. Alle Versuche sind mehrfach und mit dem gleichen Ergebnis vorgenommen worden.

Die Rolle des Acetaldehyds.

Eine Decarboxylierung der Brenztraubensäure zu Acetaldehyd und CO_2 können wir in den bisher behandelten Organen als primäre Reaktion ausschließen. Anders als bei den Versuchen mit Hefe läßt sich hier das Auftreten von Acetaldehyd als Zwischenprodukt auch nicht spurenweise nachweisen. Wir haben aber auch festgestellt, daß Acetaldehyd, selbst in der geringen Konzentration von $^m/_{2000}$, weder bei Ausschluß noch bei Gegenwart von Sauerstoff vom Brustmuskel der Taube in nachweisbarer Menge umgesetzt wird.

I. *Versuche mit Acetaldehyd unter Sauerstoff.*

20 g Muskelbrei einer kurz vorher getöteten Taube wurden in 155 ccm Ringerlösung (nach Krebs) suspendiert und mit $^m/_{200}$- (a) und $^m/_{2000}$-Acetaldehyd (b) unter Sauerstoff geschüttelt. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten wurden 20 bzw. 50 ccm der Schüttelflasche entnommen, der Aldehyd in eine Vorlage mit eingestellter Bisulfitlösung destilliert und mit $^n/_{100}$-Jodlösung titrimetrisch bestimmt.

	Nach Minuten	Mmol Gesamtaldehyd	
		gef.	eingesetzt
Ia	30	1,00	1,00
	60	0,94	1,00
Ib	10	0,09	0,10
	90	0,077	0,10

II. Versuche unter Stickstoff.

25 g frischer Muskelbrei wurden wie unter I, aber unter reinem Stickstoff geschüttelt. Zu Anfang wurde 1 ccm $^m/_5$-Acetaldehyd zugefügt und die gleiche Menge wieder nach je 5 Minuten aus einer in die Schüttelflasche eingesetzten Bürette zugegeben. Nach 30, 60 und 90 Minuten wurden Proben von 20 ccm entnommen und darin der Acetaldehyd bestimmt.

Nach Minuten	Mmol Gesamtaldehyd	
	gef.	eingesetzt
30	1,246	1,2
60	2,16	2,17
90	3,01	3,06

Acetaldehyd übt auch auf den Sauerstoff-Verbrauch des Muskels schon in mäßiger Konzentration eine hemmende

Wirkung aus, wie aus der in der nachstehenden Kurve (Fig. 6) wiedergegebenen Versuchsreihe hervorgeht.

Die hier mitgeteilten Feststellungen machen das Auftreten von Acetaldehyd als Zwischenprodukt des Abbaus von Brenztraubensäure in der gestreiften Muskulatur sehr unwahrscheinlich. Sie sprechen auch nicht für einen Reaktionsverlauf gemäß II oder III (S. 145 und 146), da im

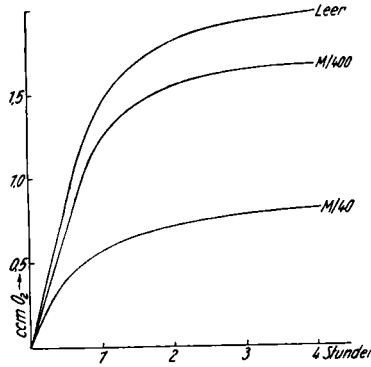


Fig. 6.
Taubenbrustmuskel und Acetaldehyd. Phosphat $^{m}/_{30}$.

Muskel aus Brenztraubensäure auch unter anaeroben Bedingungen keine Essigsäure entsteht.

Man muß beachten, daß die Veränderungen, die im abgetrennten und zerkleinerten Organ studiert werden, höchstens darüber Auskunft geben, was die noch wirksamen Enzyme leisten *können*, nicht aber was das intakte Organ im normalen Stoffwechsel wirklich leistet. Auf das Überangebot an Brenztraubensäure, das die Versuchsanlage verlangt, reagiert das enzymatische System sicher anders als auf die physiologische Pyruvatkonzentration. So kommt es, daß in unseren Versuchen die Brenztraubensäure zum großen Teil zu Milchsäure hydriert wird, ein Vorgang, der im physiologischen Ablauf einen circulus vitiosus darstellen würde.

Die Veränderung der Brenztraubensäure in der Niere (W. Schwarze).

Die für die Versuche benutzte Rinderniere wurde unmittelbar nach dem Schlachten des Tieres entnommen und auf Eis gelegt. Es

lag durchschnittlich 1 Stunde zwischen dem Tod des Tieres und dem Beginn des präparativen Versuchs, für den das durch die Fleischmaschine getriebene Organ als Brei (jeweils 50 g) zur Verwendung kam. Der Nierenbrei wurde, in 150 ccm Ringer-Krebs-Lösung suspendiert, bei 38° 4 Stunden lang im Thermostaten geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension zentrifugiert, die Lösung mit Phosphor-wolframsäure oder auch mit Na-Wolframat enteiweißt, wieder zentrifugiert und so in aliquoten Mengen zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile benutzt. In parallel laufenden Ansätzen mit gleichem Material wurde der Verbrauch an Pyruvat bei Ausschluß und bei Gegenwart von Sauerstoff innerhalb einer 3—4-stündigen Versuchsdauer festgestellt. Gleichzeitig bestimmte man in einem Teil der Versuche auch die Menge des entstandenen Kohlendioxyds, und zwar, des Vergleichs wegen, anaerob und aerob auch ohne Zugabe von Pyruvat. Dazu kamen noch Bestimmungen von *Milchsäure* und *Bernsteinsäure*.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind nachstehend tabellarisch wiedergegeben.

	Mmol Brenztraubensäure verbraucht (Einsatz 4 Mmol)	Mmol CO_2	Mmol Bernsteinsäure	Mmol Milchsäure
1. anaerob . . .	3,17	—	—	—
aerob	3,45	—	—	—
2. anaerob . . .	3,0	—	0,375	—
aerob	3,0	—	0,03	—
3. anaerob . . .	2,6	0,91	0,373	1,71
aerob	3,4	6,20	0,2	1,29
4. anaerob . . .	2,53	1,15	0,83	1,54
aerob	2,90	5,08	0,21	1,04
anaerob ohne Brztr.	—	1,4	0,58	0,71
aerob ohne Brztr.	—	2,16	0,03	0,92
5. anaerob . . .	2,56	0,74	0,708	1,64
anaerob ohne Brenztraubens.	—	1,47	0,3	0,74
		Essigsäure		
6. anaerob . . .	2,67	0,39	0,5	1,40
aerob	3,58	0,36	—	1,27

Flüchtige Säuren wurden in den Versuchen 3 und 4, in denen auf sie geprüft wurde, nur in kleinen Mengen festgestellt, *Ameisensäure* in Spuren, Essigsäure ungefähr 0,1 Mmol. In Versuch 6 der Tabelle sind über 0,3 Mmol Essigsäure gefunden worden. *Citronensäure* war weder bei

den aeroben noch bei den anaeroben Versuchen nachzuweisen, auch nicht α-Ketoglutarsäure.

Von den so gewonnenen Ergebnissen ist folgendes bemerkenswert:

1. Der Verbrauch der Brenztraubensäure durch Rinderniere ist erheblich, sowohl bei Ausschluß von Sauerstoff wie bei seiner Gegenwart. Der aerobe Umsatz ist nicht wesentlich, nur um etwa 20 Proc. höher als der anaerobe. Dagegen ist die aerobe CO_2-Entwicklung bemerkenswert hoch.

2. Im anaeroben Versuch wird deutlich weniger *Kohlendioxyd* entwickelt als im parallelen Versuch ohne Pyruvat (1,15 und 0,71 gegen 1,4 und 1,44 Mmol). Selbst unter der Annahme, daß das bei Gegenwart von Brenztraubensäure anaerob gebildete Kohlendioxyd ausschließlich aus einer Decarboxylierung der Brenztraubensäure stamme, würde von dieser Reaktion nur etwa ein Drittel der umgesetzten Säure betroffen.

3. Die Menge der *anaerob* gebildeten *Bernsteinsäure* übertrifft bei Gegenwart von Brenztraubensäure bei weitem die in allen anderen Ansätzen entstandene (0,37, 0,37, 0,83 und 0,70 Mmol).

4. Es ist deutlich zu erkennen, daß unter anaeroben Bedingungen bei Gegenwart von Brenztraubensäure auch mehr *Milchsäure* auftritt.

Diese Feststellungen erlauben die Aussage, daß eine direkte Decarboxylierung von Brenztraubensäure zu Acetaldehyd und CO_2 in der Niere keine wesentliche Rolle spielen kann. Obwohl die Niere, im Gegensatz zum Muskel *Acetaldehyd* umsetzt, halten wir die direkte Decarboxylierung deshalb für unwahrscheinlich, weil sich im anaeroben Ansatz mit Pyruvat kein Äthylalkohol nachweisen ließ. Acetaldehyd wird aber von Nierenbrei zu Essigsäure und Äthylalkohol dismutiert, wie wir noch zeigen werden.

Ein kleiner Teil der Brenztraubensäure scheint nach Gleichung II oder III unter Bildung von *Essigsäure* abgebaut zu werden. Dies gilt für den aeroben und den anaeroben Versuch.

Die weiteren Beziehungen, die sich für das anaerobe Verschwinden der Brenztraubensäure knüpfen lassen, sind die zur *Milchsäure* und zur *Bernsteinsäure.* Man sieht aus der Versuchstabelle, daß im Nierenbrei bei Ausschluß von Sauerstoff ohne Zusatz eine beachtliche Menge von Bernsteinsäure (0,58 und 0,3 Mmol) gefunden wird und daß Pyruvat unter sonst gleichen Bedingungen den Gehalt an Bernsteinsäure steigert (auf 0,83 und 0,708 Mmol). Zweifellos ist also die Brenztraubensäure an der Mehrbildung von Bernsteinsäure beteiligt, und zwar müssen immerhin 0,5 bis 0,8 Mmol Brenztraubensäure in diese Reaktion eingegangen sein. Der anaerobe Übergang von Brenztraubensäure in Bernsteinsäure, auf welchem Weg immer er verlaufen mag, verlangt das Freiwerden von 2 Molen CO_2 und die Bereitschaft eines Wasserstoffacceptors, der die bei der Reaktion überfälligen 6 Wasserstoffatome bindet. Durch die Zunahme der Milchsäure (gegenüber dem Leerversuch) könnte dieser Bedarf gedeckt werden. Ganz unübersichtlich ist auf den ersten Blick die CO_2-Bilanz. Die gefundenen Werte für CO_2 sind deutlich und sicher geringer als die der zusatzfreien Ansätze (1,15 und 0,74 Mmol CO_2 gegen 1,4 und 1,47 Mmol). Da das Kohlendioxyd in der Hauptsache aus Brenztraubensäure entstanden sein muß — wegen der Bildung von Essigsäure und Bernsteinsäure — muß man annehmen, daß bei Gegenwart von Pyruvat der Eigenumsatz des Nierengewebes weitgehend vermindert, wenn nicht ganz zum Stillstand gekommen ist.

Um sicher zu sein, daß das Mehr an Milchsäure in den anaeroben Versuchen mit Pyruvat wirklich aus der Brenztraubensäure stammt und nicht während der Reaktionsdauer aus dem Kohlenhydrat des Nierenbreis entstanden ist, haben wir in je 50 g Brei von dem gleichen Organ den Milchsäuregehalt sofort und nach 4-stündigem Schütteln des Breis unter Stickstoff bestimmt. Es ergab sich kein Unterschied. Auch der Gehalt an Bernsteinsäure hatte sich nicht verändert.

Bestimmung	Mmol Milchsäure	mg Bernsteinsäure
sofort	0,7	10,7
nach 4 Stdn.	0,7	9,5

Zu den *aeroben* Versuchen ist noch zu bemerken, daß der erheblichen CO_2-Entwicklung die der völligen Verbrennung der Brenztraubensäure äquivalente O_2-Aufnahme nicht voll entspricht. Wir haben zwar diese Ermittlung nicht an Rinderniere, sondern an Schnitten von Rattenniere, und zwar in der Dixonschen Anordnung[1]) in der Barcroft-Warburg-Apparatur vorgenommen und bei Anwendung einer $^m/_{100}$-, gepufferten Pyruvatlösung den Quotienten CO_2/O_2 zu 1,11 und 1,15 festgestellt. Die Oxydation der Brenztraubensäure zu CO_2 und H_2O verlangt den Wert 1,2.

Das biologische Verhalten von Oxalessigsäure.

A. Mit Hefe.

Die Verhältnisse liegen hier sehr übersichtlich und einfach. Es tritt zuerst Decarboxylierung zu Brenztraubensäure ein, eine Reaktion, die ja spontan vor sich geht, die aber in Gegenwart von Hefe eine deutliche Beschleunigung erfährt. Die Brenztraubensäure unterliegt hierauf der gleichen chemischen Veränderung, wie sie vorher beschrieben worden ist. Nur ließ sich hier das Auftreten von Milchsäure nicht feststellen, vielleicht deshalb nicht, weil die Konzentration der Brenztraubensäure hier geringer ist als in der Versuchen, bei denen zu Anfang Pyruvat eingesetzt wai.

Wir lassen die Ergebnisse zweier Versuchsreihen folgen, für deren Ansätze und Aufarbeitung dieselben Bedingungen gelten, wie sie auf S. 149 für die Versuche mit Brenztraubensäure angegeben sind. In den Lösungen befand sich Oxalacetat mit der äquivalenten Menge freier Oxalessigsäure gelöst; $^m/_{24}$-Phosphatpuffer sorgte für const. p_H von 6,6.

I. Hefe Rn 31/7, Trock.-Gew. 1,89 g, 20 Stdn. verarmt, Vers.-Dauer 12 Stdn.
II. „ P 13/5, „ 1,64 g, 21,5 „ „ „ 2,5 „

	Mmol Oxal-essigsäure	Mmol Brenz-traubensäure	Acet-aldeh.	Alko-hol	Essig-säure*	CO_2
I. aerob	5	1,19	—	0,09	0,12	14,87
anaerob	5	2,45	—	1,61	0,921	6,92
II. aerob	6	3,36	0,195	0,240	0,192	11,70
anaerob	6	4,68	0,206	0,382	0,450	7,22

[1]) M. Dixon, Manometric Methods, S. 96, Cambridge 1934.

Wenn man kleine Unstimmigkeiten bei Alkohol und Essigsäure außer acht läßt, bestehen befriedigende Beziehungen zwischen Reaktionsprodukten und Ausgangsmaterial. Von den 20 C-Atomen der Reihe I werden im aeroben Versuch 18,76, im anaeroben 19,33 bestimmt, von den 24 der Reihe II aerob 23,0, anaerob 23,3. Offenbar spielen bei der Hefe im Reaktionsmechanismus der Oxalessigsäure die intermolekularen Wasserstoffverschiebungen, die Szent-Györgyi und seine Schüler an der tierischen Muskulatur beobachtet haben und von denen das folgende Kapitel handelt, keine Rolle.

B. Die Umsetzung von Oxalessigsäure im Muskelgewebe [K. Rauch[1]].

Die Oxalessigsäure bildet zweifellos eine Stufe im biologischen Abbau der Bernsteinsäure; ihre so außerordentlich leicht erfolgende Decarboxylierung zu Brenztraubensäure kennzeichnet den Weg dieses Abbaus. Nach der Auffassung von Szent-Györgyi und seiner Schule[2]) hat die Oxalessigsäure die Aufgabe, den Wasserstoff der abzubauenden Kohlenhydrate zu übernehmen und von der so gebildeten l-Äpfelsäure aus an die Enzyme weiter zu geben, die seine Vereinigung mit dem molekularen Sauerstoff besorgen. Dieser Funktion liegt der folgende Vorgang zugrunde:

$$HO_2C{-}CO{-}CH_2.CO_2H \underset{-2H}{\overset{+2H}{\rightleftharpoons}} HO_2C{-}CHOH{-}CH_2.CO_2H.$$

Bei der Nachprüfung der Arbeiten aus dem Szegéder Institut, die wir schon bald nach ihrem Erscheinen in Angriff genommen hatten, haben wir uns davon überzeugt, daß Oxalessigsäure vom zerkleinerten Brustmuskel der Taube auch unter aeroben Bedingungen nicht nur decarboxyliert, sondern gleichzeitig auch hydriert wird. In den erwähnten Arbeiten werden nur Äpfelsäure bzw. Fumarsäure als Produkte dieser Hydrierung angegeben, während daneben in ansehnlicher Menge auch *Bernsteinsäure* gefunden wird.

[1]) Dissertation München 1936.

[2]) H. **224**, 1 (1934); **236**, 1 (1935); **244**, 105 (1936) und folgende Mitteilungen.

Die Methoden der analytischen Bestimmung und Trennung der hier auftretenden C_4-Dicarbonsäuren sind nach unseren Erfahrungen auch heute noch unbefriedigend. Wenn wir sagen, daß bei unseren präparativ durchgearbeiteten Ansätzen von der eingesetzten Oxalessigsäure 70 Proc. decarboxyliert und 30 Proc. hydriert werden, so soll damit nur eine obere Grenze für das Ausmaß der zweiten Reaktion gegeben sein, die damit erheblich hinter der ersten und hinter den von den ungarischen Chemikern gefundenen Werten zurücksteht.

Die Ausführung der Versuche.

Um einen genaueren Einblick in die Umsetzung der Oxalessigsäure zu erhalten, haben wir mit präparativen Ansätzen unter Anwendung von 40—80 g Muskulatur und 1—2 g der Säure gearbeitet. Der Brustmuskel wurde unmittelbar nach dem Töten der Taube herausgenommen und durch eine eisgekühlte Fleischmaschine getrieben. Der abgewogene Gewebebrei kam dann in eine Schüttelflasche zu der schon vorbereiteten Phosphatpufferlösung ($p_H = 7{,}4$). Reine abgewogene Oxalessigsäure wurde unmittelbar vor Versuchsbeginn in Wasser gelöst und die Lösung zu dem Muskelbrei unter Stickstoff oder Sauerstoff gegeben. Die Zeit zwischen der Tötung des Tieres und dem Beginn des Schüttelns schwankte zwischen 8 und 15 (aerob) und 25 bis 35 Minuten (anaerob). Für die anaeroben Ansätze wurde nämlich 3-mal evakuiert und mit reinem Stickstoff beschickt. Im Hals der Flaschen, die im Thermostaten von 37° jeweils 10—15 Minuten lang — dies war die Versuchsdauer — von Hand geschüttelt wurden, befand sich ein Tropftrichter mit bis zum Boden gehendem Ansatzrohr und ein schräg nach oben gehendes Ableitungsrohr. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde der Inhalt der Flasche mit 4 n-Schwefelsäure durch den Tropftrichter bis zur Congoreaktion angesäuert und dann aufgearbeitet.

Analytische Bestimmungen.

Kohlendioxyd. Durch die in einem bis zum Sieden des Wassers erwärmten Bad stehenden Schüttelflaschen wurde ein langsamer Stickstoffstrom etwa 4 Stunden lang geleitet. Das verdrängte Gas wurde in einem Zehnkugelrohr mit gemessener Barytlauge aufgefangen.

Die Säuren. Nach Entfernung des Kohlendioxyds wird die Suspension mit demselben Volumen Alkohol versetzt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Dann wird zentrifugiert und noch 2-mal mit 50-proc. Alkohol an der Zentrifuge gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden i. V. bis auf etwa 40 ccm eingedampft, in diesem Rückstand

wird die Hälfte seines Gewichts an Ammoniumsulfat gelöst, und dann wird 48 Stunden lang im Rührextraktor mit Äther extrahiert. — Zur Bestimmung der *Brenztraubensäure* hat man aus der eingeengten Lösung 1 ccm entnommen, der für die colorimetrische Messung auf 100 ccm verdünnt wird. Da in dem unter Eiskühlung aufgefangenen Destillat auch geringe Mengen von Brenztraubensäure und Milchsäure enthalten sind, wurden diese beiden Säuren auch darin bestimmt. Die Ätherextraktion lieferte ansehnliche Mengen eines sirupösen Rückstands, der mit Bernsteinsäurekrystallen durchsetzt war und der wegen der Flüchtigkeit der Brenztraubensäure nicht vollständig zur Gewichtskonstanz getrocknet werden konnte. Aliquote Gewichtsmengen dieses Rückstands wurden zur Bestimmung der einzelnen Säuren verwendet.

Die Bestimmung der *Milchsäure* erfolgte nach Friedemann[1]); die Dicarbonsäuren wurden vorher mit Kupfersulfat–Kalk, in geringem Überschuß angewandt, entfernt. *Brenztraubensäure* wie oben (S. 149). Die Methode der *Äpfelsäure*-Bestimmung durch Messung der optischen Drehung bei Gegenwart von Uranylacetat ist schon deshalb nicht sehr genau, weil der Ätherextrakt neben der schwach drehenden Milchsäure auch noch unbekannte optisch aktive Stoffe enthalten kann.

Besonders schwierig ist die analytische Bestimmung der *Fumarsäure.* Die Fällung mit Hg–I-Nitrat erfolgt zwar in einer Lösung von reinem Fumarat fast vollständig; die Extrakte aus unseren Versuchsansätzen gaben aber meist überhaupt keine Fällung. Der Permanganatverbrauch in schwefelsaurer Lösung täuscht zu hohe Werte vor, da auch noch andere ungesättigte Substanzen im Extrakt enthalten sind. Darauf deutet der zu hohe Wasserstoffverbrauch bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium hin, zu hoch gegenüber der Menge von Fumarsäure, die wir nachher als Bernsteinsäure bestimmten. Dazu war es nötig, vorher die im Extrakt vorhandene *Bernsteinsäure* zu bestimmen, indem man mit Permanganat — erst kalt, dann einige Minuten in der Hitze — erschöpfend oxydierte und die Bernsteinsäure erneut aus $(NH_4)_2SO_4$-gesättigter Lösung extrahierte (10 Stunden lang). Auch bei dieser so gründlich gereinigten Säure stimmten Gewicht und Titeräquivalent *nicht* überein und wir sahen uns genötigt, die Säure i. Hochv. zu sublimieren. Hierzu wurde die unreine Säure in einem Saugröhrchen mit eingehängtem Kühlzapfen bei etwa 0,1 mm Druck im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Nach Beendigung der Sublimation wurde die Bernsteinsäure mit etwas Methylalkohol vom Kühlzapfen heruntergespült; sie ist dann vollkommen rein.

In einem andern Teil des Rohextraktes wird die *Fumarsäure* katalytisch hydriert und dann wird in der gleichen Weise die Gesamtbernsteinsäure bestimmt. Das Mehr entspricht dann der Fumarsäure. Die Werte, die man nach dieser Bestimmungsmethode für Bernstein-

[1]) Biol. Chem. **73**, 335 (1927).

säure und Fumarsäure erhält, sind zuverlässig, da man eine krystallisierte Substanz isoliert und bestimmt. Sie dürften auch nicht wesentlich unter der Wirklichkeit liegen.

Kontrolle der Methode der Bernsteinsäurebestimmung (H. Walch). Die eingewogenen Mengen Bernsteinsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst; dann fügte man 10 g Ammoniumsulfat hinzu und extrahierte in einem schmalen und hohen Perforator 9 Stunden lang mit Äther.

mg Bernsteinsäure eingewogen	Zusatz	Nach der Extraktion		Bemerkungen
		gewogen	titriert	
1. 29,3	—	29,6	29,1	nicht oxydiert
2. 30,3	je 35 mg Milch-, Äpfel- u. Fumarsäure	28,6	28,9	energisch oxydiert
3. 31,7	je 35 mg Äpfel- u. Fumarsäure	34,7	34,0	gelinder oxydiert

Kontrolle der Methode der Fumarsäure-Bestimmung (H. W.).

mg Fumarsäure eingewogen	mg Bernsteinsäure nach der Hydrierung
1. 34,1	32,9
2. 30,0	32,9

Bei 2. war die Fumarsäure zusammen mit dem schmierigen Extrakt aus einem Leerversuch mit Muskel katalytisch hydriert worden.

Wir stellen in der folgenden Tabelle die Ergebnisse mehrerer Versuchsreihen — die einen unter Stickstoff, die andern unter Luft — zusammen. Von dem gleichen Muskelmaterial hat man gleichzeitig CO_2- und Milchsäurebestimmungen im zusatzfreien Versuch ausgeführt. Die drei C_4-Dicarbonsäuren sind dabei nur in minimalen Mengen nachzuweisen, ebenso Brenztraubensäure. Die Versuchsdauer betrug überall 15 Minuten, die Menge der eingesetzten Oxalessigsäure 0,8 g = 6,06 Mmol. Die Zahlenwerte bedeuten Millimole. Die kursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die gleichartig, aber ohne Zusatz von Oxalessigsäure durchgeführten Versuche.

	Unter Stickstoff		Unter Luft		
	1	2	3	4	5
CO_2	5,03	4,78	6,16	7,07	—
CO_2 (ohne Zusatz)	*0,44*	*0,53*	*2,16*	*2,62*	—
Milchsäure . . .	2,24	3,37	3,20	3,20	2,62
Dgl. (ohne Zusatz)	*1,22*	*1,69*	—	*2,85*	*2,27*
Brenztraubensäure	—	2,92	3,91	3,20	—
Bernsteinsäure . .	0,68	0,74	—	0,91	0,71
Äpfelsäure . . .	0,62	0,69	—	0,85	0,83
Fumarsäure . . .	—	0,19	—	0,35	0,40

Zieht man aus diesen ganz gut übereinstimmenden Befunden das Mittel, so kommt man auf rund 30 Proc. reduzierter Oxalessigsäure. Die übrigen 70 Proc. sind decarboxyliert worden. Die Menge an hydrierter C_4-Dicarbonsäure ist in den *aeroben* Ansätzen nicht geringer, sondern deutlich etwas *größer* als in den Ansätzen bei Sauerstoffausschluß. Dieser Befund ist unerwartet und deutet wohl darauf hin, daß ein Teil der Dicarbonsäure nicht durch direkte enzymatische Hydrierung der Oxalessigsäure, sondern „synthetisch" entstanden ist. Der Milchsäuregehalt ist in den aeroben Versuchen ein wenig höher als in den anaeroben. Er übersteigt bei Abwesenheit von Sauerstoff (1 u. 2) die Menge der im zusatzfreien Muskel bestimmten Milchsäure erheblich, im aeroben Oxalacetat-Ansatz (3, 4 u. 5) ist der Unterschied geringer. In beiden Fällen ist die Zunahme an Milchsäure gegenüber dem Leeransatz auf verbrauchte Brenztraubensäure (aus Oxalessigsäure) zurückzuführen[1]). Die starke Reduktionswirkung der Gewebsenzyme richtet sich also in gleicher Weise wie auf die Oxalessigsäure auch auf die Brenztraubensäure, worüber schon auf S. 151 und 158 berichtet wurde. Die Bilanz des anaeroben Versuchs 2 ist einigermaßen befriedigend:

Die entbundene CO_2-Menge (4,78 Mmol) beschränkt den carboxylatischen Zerfall der Oxalessigsäure. Es kann nicht weniger als 6,06 minus 4,78, das sind 1,28 Mmol, zu der C_4-Dicarbonsäure hydriert worden sein. Da man nichts darüber aussagen kann, in welchem Maße die

[1]) Bemerkenswert ist auch, daß im zusatzfreien Muskel unter Luft weit mehr Milchsäure gebildet wird als unter Stickstoff.

CO_2-Entwicklung des Leerversuchs im Hauptversuch zurückgedrängt wird, setzen wir die Hälfte der Leer-Entwicklung in Rechnung. Der an sich geringe Leerwert von 0,53 Mmol CO_2 und die bei den Versuchen mit Rinderniere gemachten Erfahrungen (S. 158) rechtfertigen diese Maßnahme. Wir kommen damit zu **4,52** Mmol aus Oxalacetat entstandenen Kohlendioxyds. Ihnen entsprechen 2,92 Mmol Brenztraubensäure und 1,68 Mmol Plus-Milchsäure, zusammen **4,60** Mmol.

An C_4-Dicarbonsäuren sind **1,62** Mmol bestimmt, während nach der CO_2-Bilanz 6,06—4,52 Mmol, das sind **1,54** Mmol Oxalessigsäure für deren Auftreten verfügbar sind.

Leider wissen wir gar nichts von dem Schicksal des im Gewebe enthaltenen Substrats — vermutlich Triosephosphat — das den Wasserstoff zu diesen ausgedehnten Hydrierungen hergegeben hat. Es sind nämlich (in Versuch 2) nicht weniger als rund 4 Mmol Wasserstoff umgesetzt worden. Man kann nach der entbundenen CO_2-Menge auch mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß der beteiligte Wasserstoffdonator, wenn er auf der Oxydationsstufe eines Kohlenhydrats steht, nicht vollständig „verbrannt" ist, da ja in diesem Fall als Äquivalent der 4 Mmol-Wasserstoff 2 Mmol-CO_2 entstanden sein müßten, die in unserer Bilanz nicht unterzubringen sind. Dies gilt auch für den weniger vollständigen Versuch 1 der Tabelle.

Die aeroben Versuche sind einer gleichartigen Berechnung nicht zugänglich, vor allem deshalb nicht, weil die Quelle des gebildeten Kohlendioxyds hier nicht feststellbar ist. Immerhin ist auch hier der starke Hydrierungseffekt einigermaßen quantitativ festzulegen. Man findet z. B., daß in Versuch 4 nach der gleichen Berechnung wie oben 3,37 Mmol Wasserstoff mobil gemacht worden sind.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

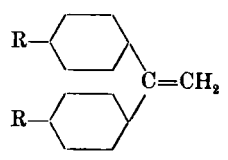
(Eingelaufen am 14. September 1939.)

Versuche über die Einwirkung von Brom auf Olefine;

von *Wilhelm Bockemüller* und *Rudolf Janßen.*

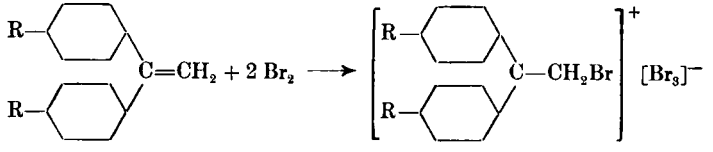
I. Molekülverbindungen aus Brom und Olefinen.

Gattermann[1]) beobachtete vor längerer Zeit, daß bei der Einwirkung von Brom auf Verbindungen der α,α-Dianisyl-äthylenreihe tieffarbige Stoffe entstehen, welche sich nach kurzer Zeit entfärben. Diese alten Beobachtungen wurden später von Pfeiffer und Mitarbeitern[2]) aufgegriffen, wobei sich zeigte, daß diese Bildung von farbigen Verbindungen mit einer Reihe von Olefinen durchführbar ist. Unter Hintansetzung hier unwesentlich erscheinender Varianten lassen sich die von Pfeiffer verwendeten Olefine, welche diese Farbreaktion mit Brom geben, durch das Schema



I: R = $(CH_3)_2N$—
II: R = H_3CO—
III: R =

wiedergeben. Diese farbigen Verbindungen sollen nach der Auffassung von Pfeiffer Carbeniumsalze sein, welche sich nach folgendem Schema bilden:



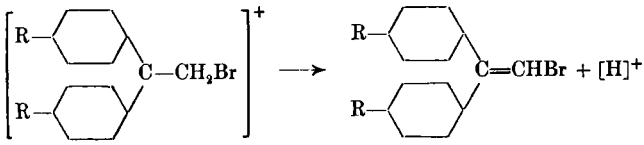
[1]) B. **22**, 1131 (1889).

[2]) P. Pfeiffer u. R. Wizinger, A. **461**, 132 (1928); P. Pfeiffer u. P. Schneider, J. pr. **129**, 129 (1931).

Ist in diesen Verbindungen der Substituent $R = (CH_3)_2N—$, so entsteht ein Farbstoffsalz, welches mit $(Br_3)^-$ als Anion zwar nur kurze Zeit beständig ist, jedoch läßt sich dieses in ein beständiges Perchlorat überführen[1]); ebenso entsteht aus Tetramethyldiamino-diphenyläthylen mit Jod ein analog gebautes Perjodid, welches in beständiger Form isolierbar ist. An dem Salzcharakter der aus Tetramethyldiamino-diphenyläthylen mit dem Brom (oder Jod) entstandenen Farbstoffe ist nicht zu zweifeln. Wer allerdings auf dem Standpunkt steht, daß diese Farbstoffe wie die der Triphenylmethanreihe nicht als *Carbeniumsalze*, sondern als merichinoid gebaute *Ammoniumsalze* aufzufassen sind, wird dem oben formulierten Farbstoff trotz seiner plausibel erscheinenden Entstehungsweise die Konstitution

zuerkennen.

Zum Unterschied von diesen Farbstoffsalzen handelt es sich bei den farbigen Reaktionsprodukten aus Brom und den Olefinen vom Typus II und III ($R = -OCH_3$ bzw. $-C_6H_5$) um sehr unbeständige Verbindungen, welche sich nicht in Substanz isolieren lassen; an ihrer Stelle wurden von Pfeiffer die gebromten Olefine gefaßt, wobei Pfeiffer annimmt, daß letztere sich nach der Formulierung



bilden. Diesem Befund schreibt Pfeiffer allgemeine Bedeutung zu und nimmt an, daß in allen Fällen, in denen wie oben in einem Olefin (oder auch in aromatischen Verbindungen) ein Wasserstoffatom durch Halogen substituiert

[1]) Pfeiffer u. Wizinger, a. a. O.

wird, intermediär ein Carbeniumsalz entsteht, welches unter Abspaltung eines Protons in das Bromsubstitutions-Produkt übergeht, — auch dann, wenn hierbei keine Farberscheinung wahrnehmbar ist[1]).

Eine vor einiger Zeit durchgeführte Untersuchung[2]) hatte ergeben, daß bei der Einwirkung von Brom auf Olefine Zwischenprodukte auftreten können, welche mit anwesendem Sauerstoff sich zu Peroxyden umsetzen; da Carbeniumsalze nicht für diese Reaktion verantwortlich gemacht werden können, unterzogen wir die eingangs erwähnten Farbreaktionen, welche gewisse Olefine mit Brom geben, einer neuen Untersuchung. Wenn wir von den Farbstoff*salzen*, welche aus Olefinen des Typs I mit Brom entstehen, absehen, so läßt sich das Ergebnis unserer Untersuchung in zwei Sätze zusammenfassen:

1. Die farbigen Verbindungen aus (gewissen) Olefinen und Brom sind keine Carbeniumsalze, sondern Molekülverbindungen.

2. Diese Molekülverbindungen haben weder mit der Anlagerung von Brom an die C–C-Doppelbindung, noch mit der Substitution von Wasserstoff in Olefinen (oder aromatischen Verbindungen) etwas zu tun.

Die Tatsache, daß die farbigen Addukte aus Olefinen und Brom bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit beständig sind, beruht, wie schon Pfeiffer feststellte, darauf, daß sie rasch in die gebromten Olefine und HBr übergehen. Letztere Umsetzung ist — im Gegensatz zur Bildung der Molekülverbindungen — eine Zeitreaktion und läßt sich durch Erniedrigen der Temperatur so stark verzögern, daß die Molekülverbindungen lange Zeit beständig sind. So ist z. B. die Molekülverbindung aus Brom und α,α-Di-biphenyl-äthylen, welche beim Auftreffen von Bromdampf auf das

---

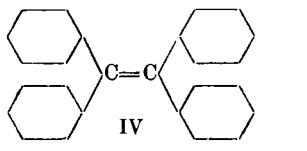
[1]) Selbst dann, wenn ein „normales" Olefindibromid $R_2CBr—CH_2Br$ unter HBr-Abspaltung in das Bromolefin $R_2C{=}CHBr + HBr$ übergeht, soll dieser Prozeß über das Carbeniumsalz $(R_2C—CH_2Br)^+(Br)^-$ verlaufen; Pfeiffer u. Wizinger, A. **461**, 138, Fußnote 1 (1928).

[2]) W. Bockemüller u. L. Pfeuffer, A. **537**, 178 (1939).

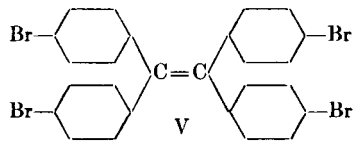
krystallisierte Olefin entsteht, bei Zimmertemperatur nur als eine in Sekundenschnelle verschwindende Grünfärbung zu sehen, während sie bei -78° stundenlang beständig ist. Es zeigt sich überhaupt, daß die Erniedrigung der Temperatur nicht nur die weiteren Umsetzungen der Olefine mit Brom erwartungsgemäß unterdrückt, sondern es ergibt sich noch die Tatsache, daß eine Reihe von Olefinen, welche bei Zimmertemperatur mit Brom höchstens bromfarbene Adsorbate geben, erst bei tiefer Temperatur mit Brom in charakteristisch gefärbte Molekülverbindungen übergehen. So wird das Olefin $(C_6H_5.C_6H_4)_2C{=}CHBr$ bei Zimmertemperatur durch Bromdampf in uncharakteristischer Weise nur rotbraun gefärbt; kühlt man dieses Adsorbat im Kohlensäurebad, so geht es in eine tief grün gefärbte Molekülverbindung über, welche beim Erwärmen wieder in ihre Komponenten dissoziiert, ein Vorgang, der so oft zu wiederholen ist, bis eine der Komponenten des Systems (durch andersartige Umsetzung) verbraucht ist.

Aus dem α,α-Di-biphenyl-β-brom-äthylen entsteht schließlich mit Brom das α,α-Di-biphenyl-β,β-dibrom-äthylen $(C_6H_5.C_6H_4)_2C{=}CBr_2$. Dieses gibt mit Brom auch bei -78° keine Molekülverbindung mehr.

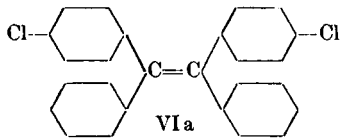
Auch Verbindungen, deren C–C-Doppelbindung bestimmt nicht befähigt ist, Brom (in Hauptvalenzbindung) zu einem Olefin-dibromid anzulagern, können mit Brom farbige Molekülverbindungen geben. Dies ist der Fall beim Tetraphenyl-äthylen und seinen Derivaten. Geprüft wurden die folgenden Verbindungen:



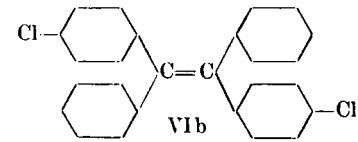
IV



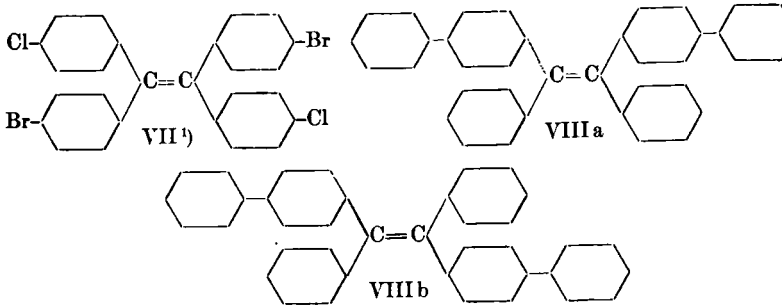
V



VIa



VIb



Diese Verbindungen färben sich mit Bromdampf bei Zimmertemperatur in nicht charakteristischer Weise rotbraun; beim Kühlen mit fester Kohlensäure gehen diese Adsorbate in dunkelgrün bis violett gefärbte Molekülverbindungen über, welche bei höherer Temperatur wieder in ihre Komponenten dissoziieren[2]).

Wird Tetraphenyl-äthylen bei Zimmertemperatur in flüssiges Brom eingetragen, so entweicht in Strömen Bromwasserstoff; die Reaktion macht bei der Bildung des Tetra-p-bromphenyl-äthylens (V) Halt. Da letzteres und das Olefin VII sich gegen Brom indifferent verhalten und doch bei $-78°$ mit Brom in dunkel blaugrüne Molekülverbindungen übergehen, kann man schließen, daß die Bildung der Molekülverbindungen nicht an die Bedingungen gebunden ist, daß substituierbare Wasserstoffatome in den Olefinen vorhanden sein müßten.

Sehr schön läßt sich die reversible Bildung dieser Molekülverbindungen am Farbumschlag beobachten, wenn die mit Brom ($^1/_{10}$ molar) versetzten Tetrachlorkohlenstofflösungen dieser Olefine mit fester Kohlensäure eingefroren werden. Während eine CCl_4-Lösung, die nur Brom enthält, hierbei einen orangeroten Krystallkuchen gibt, färben sich die olefinhaltigen Bromlösungen beim Erstarren olivfarben bis schwärzlich-violett. Beim Auftauen nehmen die Lösungen wieder die ursprüngliche Bromfarbe an.

---

[1]) Vgl. S. 176 (Isomerenzahl).

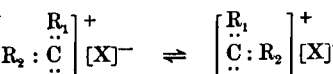
[2]) Infolge ihrer Zersetzlichkeit wurden die Molekülverbindungen nicht in Substanz isoliert.

Auch in Lösung lassen sich die farbigen Anlagerungsverbindungen beobachten und ihr Verhalten entspricht durchaus dem Charakter von Molekülverbindungen. Bekanntlich dissoziieren gelöste Molekülverbindungen in ihre Komponenten, der Spaltungsgrad ist abhängig von der Konzentration und Löslichkeit der Komponenten in dem betreffenden Lösungsmittel. Erniedrigt man die Löslichkeit der Komponenten durch Abkühlen der Lösungen, so muß sich die Konzentration der Molekülverbindung vergrößern, was in unserem Falle durch eine deutliche Farbvertiefung der Lösung zum Ausdruck kommt. Diese Erscheinung läßt sich sehr schön bei Verwendung von Methylenchlorid als (bei -78^0 nicht erstarrendes) Lösungsmittel beobachten. Eine $^m/_{10}$-Brom-CH_2Cl_2-Lösung verändert bei Zimmertemperatur ihre Farbe auf Zusatz von Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen (0,1 g Olefin VIIIa auf 10 ccm Bromlösung) nicht merklich. Beim Abkühlen dieser Olefin–Brom-Lösung auf -78^0 nimmt diese eine dunkel olivgrüne Farbe an, während eine Bromlösung ohne Olefin-Zusatz bei dieser Temperatur hell rotbraun erscheint. Der Prozeß ist reversibel. Mit Jod konnte die Existenz von analogen Molekülverbindungen nicht festgestellt werden, jedoch zeigen $^n/_{10}$-Bromjodlösungen den Effekt noch deutlicher als $^n/_{10}$-Bromlösungen.

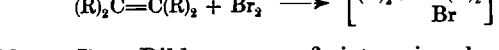
Mit wachsender Verdünnung der Lösung steigt die Dissoziation der (tief gefärbten) Molekülverbindung und infolgedessen gilt für diese Lösungen das Beersche Gesetz nicht. Diese Erscheinung läßt sich mit aller Deutlichkeit beim Arbeiten mit Methylenchlorid-Lösungen bei -78^0 beobachten und beweist das Vorliegen eines konzentrationsabhängigen Gleichgewichts.

Ein Beweis dafür, daß die farbigen Verbindungen aus Olefinen und Brom keine Carbeniumsalze sind, läßt sich in folgender Weise erbringen: Bekanntlich sind Carbeniumsalze konfigurativ nicht stabil[1]), die Umlagerung

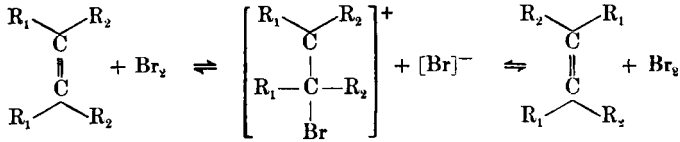
[1]) E. S. Wallis u. F. H. Adams, Am. Soc. **55**, 3838 (1933); E. Bergmann u. M. Polanyi, Nat. Wiss. **21**, 378 (1933); M. Gomberg u. W. E. Gordon, Am. Soc. **57**, 119 (1935).



erfolgt rasch. Nimmt man nun an, daß die aus Olefinen mit Brom gebildeten Verbindungen Carbeniumsalze seien, so müßten sich diese nach dem Schema



bilden. Der Bildungsprozeß ist, wie oben gezeigt wurde, reversibel, die farbige Verbindung zerfällt wieder in Olefin und Brom. Wenn das für diese Reaktion verwendete Olefin in *cis-trans*-isomeren Formen vorliegt, dann müßte nach dem Schema



über das Carbeniumsalz eine Umlagerung der beiden Isomeren erfolgen, wobei zu erwarten wäre, daß die reinen Isomeren sich in ein Gemisch der beiden Isomeren umlagern würden, oder daß ein labiles Isomere in das stabile Isomere übergehen sollte.

Ein für diese Zwecke geeignetes Paar von Isomeren ist das Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen (VIIIa und VIIIb), welches in den beiden *cis-trans*-isomeren Formen vom Schmelzp. 218° und 254° bekannt ist[1]).

Wie schon oben erwähnt wurde, geben beide Formen bei Zimmertemperatur mit Bromdampf keine charakteristische Färbung, jedoch geht das Adsorbat bei tiefer Temperatur in eine dunkelgrüne Verbindung über. Die beiden Olefine verhalten sich dem Brom gegenüber wie das Tetraphenyläthylen und zeigen wie dieses auch die Eigenschaft, daß beim Arbeiten mit den unverdünnten Komponenten das Brom auf die Kohlenwasserstoffe substituierend einwirkt. Diese Komplikation läßt sich vermeiden, wenn die Bildung des

[1]) W. Schlenk u. E. Bergmann, A. **463**, 120 (1928).

Addukts in Methylenchlorid-Lösung untersucht wird. Nach 1-stündigem Kühlen der Brom–Olefin-Lösungen auf — 78° (wobei sich die Bildung der Molekülverbindung an der Dunkelfärbung der Reaktionslösung zu erkennen gab) wurden die ursprünglich angewandten Isomeren vom Schmelzp. 218° bzw. 254° praktisch unverändert[1]) zurückerhalten. Die beim Vorliegen von Carbeniumsalzen zu erwartende Umlagerung war also nicht erfolgt.

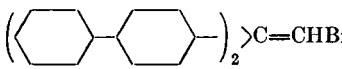
Die gleiche Erfahrung wurde mit einem anderen Paar *cis-trans*-isomerer Olefine gemacht: Dichlor-tetraphenyl-äthylen wurde in die beiden Isomere VIa und VIb vom Schmelzp. 179° bzw. 205° getrennt; die Lösungen dieser Olefine in Methylenchlorid–Brom-Lösung ergaben nach 2-stündigem Kühlen auf — 78° die ursprünglich gelösten Isomere praktisch unverändert zurück.

Am Beispiel des Di-(biphenyl-phenyl)-äthylens läßt sich zeigen, daß eine Umlagerung der beiden isomeren Formen über die auf anderem Wege erhältlichen Carbeniumsalze durchführbar ist: Die beiden isomeren Olefine geben mit einer Lösung von Perchlorsäure in Essigsäureanhydrid ein rotviolettes Carbeniumsalz; es ist bemerkenswert, daß die Bildung des Carbeniumsalzes — im Gegensatz zur Bildung einer Molekülverbindung — Zeit braucht, denn die volle Farbintensität der Carbeniumsalzlösung wurde erst im Verlauf von Minuten erreicht. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser verschwindet die Halochromiefarbe augenblicklich und es scheidet sich das Olefin ab. Dieses erweist sich, nach Abtrennung einer geringen Verunreinigung, als ein Gemisch der beiden Isomeren, welches auf diese Weise sowohl aus der tiefschmelzenden (Schmelzp. 218°) als auch aus der hochschmelzenden (Schmelzp. 254°) Form entsteht. Ohne Rücksicht darauf, ob sich das wiedergefundene Olefin direkt aus dem Carbenium-Ion durch Abspaltung eines Protons, oder über das möglich erscheinende Hydrolysenprodukt des Carbeniumsalzes, das Carbinol, gebildet hat,

[1]) Durch Spuren von halogenhaltigem Material verunreinigt; die Versuche wurden im Licht einer roten Dunkelkammerlampe durchgeführt.

lassen diese Beobachtungen den Schluß zu, daß die farbige Verbindung aus Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen und Brom kein Carbeniumsalz sein kann, weil bei ihrer Bildung bzw. bei ihrem Zerfall die Konfiguration des Olefins unverändert bleibt.

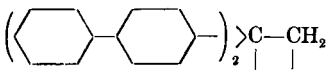
Von Pfeiffer wurden bei der Einwirkung von Brom auf α, α-Dibiphenyl-äthylen (III) die Bromsubstitutionsprodukte IX und X erhalten.



IX

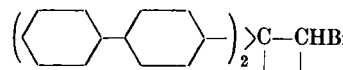
X

Die Bildung dieser Verbindungen beruht nicht auf einem Substitutionsvorgang, sondern es läßt sich zeigen, daß hier, ähnlich wie beim Diphenyläthylen[1]) zuerst die labilen Bromadditions-Produkte



XI

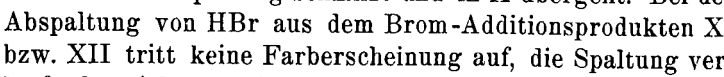
bzw.



XII

entstehen. Setzt man das Di-biphenyl-äthylen (III) in Methylenchlorid-Lösung unterhalb 0° mit der berechneten Menge Brom um, so entweicht zunächst kein Bromwasserstoff und beim raschen Entfernen des Lösungsmittels unterhalb 0° hinterbleibt XI als ein gelbes Harz, welches bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das bekannte Produkt IX übergeht. Analog bildet sich aus dem Bromolefin IX mit Brom das Produkt XII, welches zwischen 70 und 80° unter Bromwasserstoff-Abspaltung schmilzt und in X übergeht. Bei der Abspaltung von HBr aus dem Brom-Additionsprodukten XI bzw. XII tritt keine Farberscheinung auf, die Spaltung verläuft also nicht über intermediär auftretende Carbeniumsalze.

Die bei der Einwirkung von Brom auf α,α-Di-biphenyl-äthylen möglichen Vorgänge lassen sich demnach durch folgendes Schema darstellen:



[1]) Lipp, B. 56, 567 (1923).

Manche Olefine, wie z. B. Dianisyl-äthylen, geben beim Umsatz mit Brom in Methylenchlorid farbige Reaktionslösungen, deren Farbe bestehen bleibt. Es hat sich gezeigt, daß diese Farben nicht direkt auf die Wirkung des Broms zurückzuführen sind, sondern auf Halochromie mit dem entstandenen Bromwasserstoff. Dianisyl-äthylen gibt sowohl im festen Zustand als in CH_2Cl_2-Lösung mit HBr eine rotviolette Halochromie-Erscheinung; das farbige Addukt spaltet sich leicht wieder in seine Komponenten.

II. *Cis-trans*-Umlagerung von Olefinen.

Die genauere Untersuchung der Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung von Brom auf die hier betrachteten Olefine abspielen, ergab, daß in manchen Fällen doch eine Umlagerung von isomeren Olefinen eintritt, allein diese Beobachtungen stehen nicht in Widerspruch mit den oben dargestellten Befunden.

Wie schon erwähnt wurde, tritt bei der Bildung der Molekülverbindung aus Brom und den beiden Isomeren des Di-(biphenyl-phenyl)-äthylens vom Schmelzp. 218 bzw. 254° *in Methylenchloridlösung* keine räumliche Umlagerung der beiden Isomeren ein; nimmt man als Lösungsmittel für diesen Versuch Tetrachlorkohlenstoff an Stelle von CH_2Cl_2, so erstarrt beim Abkühlen auf $-78°$ das Ganze zu einem schwärzlich-grünen Kristallkuchen. Die wie oben vorgenommene Isolierung der Kohlenwasserstoffe zeigt jedoch, daß nun eine merkliche Umlagerung der Isomeren stattgefunden hat. Die Umlagerung tritt nur dann ein, wenn die (im Dunkel gehaltenen) Lösungen eingefroren werden, nicht aber bei Zimmertemperatur. Die Tatsache, daß immer, und nur dann, eine Umlagerung erfolgt, wenn bei der Einwirkung von Brom auf diese Olefine *Bromwasserstoff* auftritt, gibt eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch. In verdünnter Lösung findet beim Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen bei Lichtausschluß nur sehr langsam eine Bromsubstitution statt; bringt man jedoch diese Olefine oder Tetraphenyl-äthylen mit unverdünntem Brom zusammen, so entweicht augenblicklich Bromwasserstoff, wobei aus Tetraphenyl-äthylen das bekannte

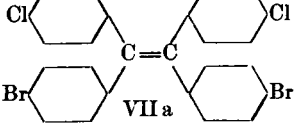
Tetra-p-bromphenyl-äthylen entsteht. Das Brom-Substitutionsprodukt des Di-(biphenyl-phenyl)-äthylens wurde nicht weiter untersucht, es entsteht jedoch immer (neben HBr und dem umgelagerten Isomeren), wenn eine Lösung von Brom und Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen in Tetrachlorkohlenstoff eingefroren wird. Unter diesen Umständen ist eine Umlagerung der Olefine prinzipiell auf zweierlei Weise möglich:

1. Umlagerung durch intermediäre Anlagerung von Bromwasserstoff.

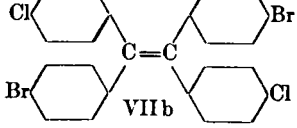
Bei tiefer Temperatur (− 78°) lagert sich Bromwasserstoff leicht an die C–C-Doppelbindung des Di-(biphenyl-phenyl)-äthylens an. Das gebildete Bromäthan-Derivat ist bei Zimmertemperatur in fester Form beständig, in Lösung oder beim Erwärmen der Substanz spaltet sich der Bromwasserstoff wieder ab. Es zeigte sich, daß hierbei aus der tiefschmelzenden sowie aus der hochschmelzenden Form des Di-(biphenyl-phenyl)-äthylens ein Gemisch der beiden Isomeren entsteht[1]).

2. Umlagerung als Folge eines Substitutionsprozesses.

Es erscheint nicht notwendig, anzunehmen, daß jede Umlagerung dieser Olefine über ein intermediär gebildetes HBr-Anlagerungsprodukt verläuft. Wie vor kurzem C. C. Price und R. S. Thorpe[2]) mitteilten, findet in CCl_4-Lösung durch Brom eine Umlagerung von Maleinsäure-ester in Fumarsäureester im Dunkeln dann statt, wenn in diesem Medium das Brom mit Anthracen reagiert. Intermediär auftretende Produkte dieser letzteren Reaktion (es werden positiv geladene Brom-Ionen angenommen) sind die Veranlassung für diese Umlagerung. Ein analoger Fall wurde von uns gefunden, als versucht wurde, das Isomerenpaar des plan- und zentrosymmetrischen Di-p-Chlor-di-p-brom-tetraphenyl-äthylens



VII a

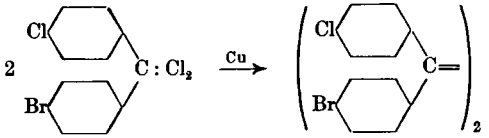


VII b

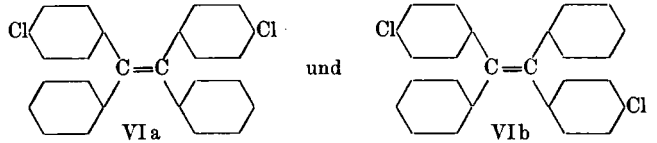
[1]) In CCl_4-Lösung werden die Olefine durch HBr bei Zimmertemperatur im Verlauf von 5 Stunden nicht merklich isomerisiert. Die Lösungen der Olefine in wasserfreiem HBr (− 78°) sind (fast) farblos.

[2]) Am. Soc. **60**, 2839 (1938).

aufzubauen. Durch Umsatz von p-Chlor–p'-brom-benzophenondichlorid mit Kupferpulver in siedendem Benzol nach



wurde nur *ein* Vertreter dieses Tetraphenyläthylen-Derivats vom Schmelzp. 232° erhalten. Da angenommen werden konnte, daß unter den Entstehungsbedingungen des Olefins sich vorwiegend nur eines der beiden Isomeren bildete, so daß bei der Aufarbeitung das andere nicht aufzufinden war, wurde darauf das Isomerenpaar



vom Schmelzp. 179 bzw. 205° hergestellt[1]). Die Bromierung von VIa bzw. VIb sollte zu den beiden gesuchten Isomeren VIIa und VIIb führen. Es ergab sich jedoch, daß die beiden Isomeren VIa und VIb bei der Einwirkung von Brom stets das gleiche Bromierungsprodukt vom Schmelzp. 232° lieferten. Da dieses Produkt wohl das stabilere der beiden Isomeren darstellt (vermutlich VIIb), ist die Bromierung von VIa zu VIIb unter gleichzeitiger Umlagerung des Olefins verlaufen.

Das Olefin VIIb löst sich bei −78° nur wenig in wasserfreiem Bromwasserstoff; die farblose Lösung gibt beim Eindampfen das ursprünglich gelöste Olefin unverändert zurück. Addition von HBr war nicht zu bemerken.

Die Oxydation des Olefins VIIb mit Chromsäure in Eisessig verläuft analog der des Tetraphenyläthylens; es entsteht sym.-Di-p-Chlor-di-p-brom-tetraphenyläthylen-oxyd $(ClC_6H_4)(BrC_6H_4):\overset{O}{\frown}C{-}C:(C_6H_4Cl)(C_6H_4Br)$. Die weitere Oxydation ergibt das erwartete p-Chlor-p'-brom-benzophenon.

[1]) Es ist zu vermuten, daß der tiefere Schmelzpunkt dem plansymmetrischen, der höhere Schmelzpunkt dem zentrosymmetrischen Olefin zukommt. Auf die exakte Bestimmung der Konfiguration durch Dipolmessung wurde verzichtet.

III. Olefine als Inhibitoren der Bromsubstitution.

Aus den oben erwähnten Versuchen von Price und Thorpe ist zu entnehmen, daß beim Umsatz von Anthracen mit Brom ein Stoff entsteht, welcher sich reversibel an Olefine anlagert, wobei die Olefine die Konfiguration ändern können. Dieser Effekt kann vielleicht als diagnostische Methode benutzt werden, um zu entscheiden, bei welchen Substitutionsprozessen solche „Umlagerungskatalysatoren" entstehen, und bei welchen nicht. Vor dem Bekanntwerden der amerikanischen Versuche hatten wir einen Fall aufgefunden, bei dem eine *im Licht* verlaufende Substitution die Konfiguration zweier anwesender Olefine, nämlich des Di-(biphenylphenyl)-äthylens vom Schmelzp. 218° bzw. 254° (VIIIa und VIIIb) praktisch unverändert läßt.

Es handelt sich um die Reaktion von Brom mit Tetralin in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Eine m/10 Bromlösung wird auf Zusatz von Tetralin (130 mg Tetralin auf 10 ccm Bromlösung) im Verlauf von 25 Sekunden entfärbt[1]). Führt man diese Reaktion in Gegenwart von Olefin VIIIa oder VIIIb, welches vor Zugabe des Tetralins in der Bromlösung aufgelöst war[2]), durch, so werden die Olefine schließlich praktisch unverändert wieder erhalten.

Während in Abwesenheit des Olefins das Brom durch das Tetralin im Verlauf von 25 Sekunden verbraucht wird, ist eine Reaktionslösung, welche 0,1 g Olefin VIIIa in 10 ccm enthält, nach 10 Minuten unter sonst gleichen Bedingungen noch unverändert; erst nach längerer Zeit tritt unter HBr-Entwicklung langsam Aufhellung der Lösung ein. In ähnlicher Weise wie dieses Olefin verzögert auch sein hochschmelzendes Isomere (Schmelzp. 254°), sowie Tetraphenyläthylen, Tetrachloräthylen oder Crotonsäure den Ablauf der Bromsubstitution des Tetralins in Tetrachlorkohlenstofflösung.

---

[1]) Diffuses Tageslicht und Zimmertemperatur; die Entfärbungszeiten schwanken stark mit der Beleuchtung; für Vergleichszwecke sind Parallel-Versuche stets erforderlich.

[2]) Die Olefine sind unter diesen Verhältnissen gegen Brom genügend beständig.

Der bekannten Tatsache, daß die Autoxydation oder Polymerisation von vielen Verbindungen durch „Inhibitoren" gehemmt wird, kann nun die Beobachtung an die Seite gestellt werden, daß es Olefine gibt, welche (ohne sichtlich mit Brom zu reagieren) die Bromsubstitution des Tetralins hemmen. Vermutlich greifen diese „Inhibitoren der Bromsubstitution" auch hier in eine Kettenreaktion ein.

Beschreibung der Versuche.

Molekülverbindung aus Brom und Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen.

A. *In Methylenchloridlösung.* Beim Lichte einer roten Dunkelkammerlampe wurden die Lösungen von je 0,1 g Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen vom Schmelzp. 218° bzw. 254° in 5 ccm Methylenchlorid mit dem gleichen Volum $^1/_{10}$m-Brom-Methylenchloridlösung versetzt. Die Lösungen wurden 1 Stunde auf — 78° gekühlt. (Die Lösungen erscheinen im roten Licht schwärzlich, während eine $^n/_{10}$-Brom-CH_2Cl_2-Lösung unter gleichen Bedingungen hell aussieht.) Nach Ablauf dieser Zeit wurden Brom und Lösungsmittel i. V. bei Zimmertemperatur verdampft (rotes Licht). Die zurückbleibende Substanz wurde mit etwas Äther zur Krystallisation gebracht; als Schmelzpunkte ergaben sich:

a) Schmelzp. 216—218° b) Schmelzp. 251—254° [1]).

Die beiden Proben sind schwach halogenhaltig. (Beilsteinprobe.)

B. *In Tetrachlorkohlenstoff.* 0,48 g Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen vom Schmelzp. 218° wurden bei Zimmertemperatur in 20 ccm $^m/_{10}$-Brom-CCl_4-Lösung aufgenommen und auf — 78° gekühlt, wobei das Ganze zu einer schwarzgrünen Masse erstarrte. Das Einfrieren wurde noch 4-mal wiederholt. Die aufgetaute Lösung, welche an der Luft durch HBr rauchte, wurde bei Zimmertemperatur i. V. eingeengt, der Rückstand schmolz bei 210—235°. Durch Digerieren mit Äther wurde das tiefschmelzende Isomere sowie bromhaltige Begleit-

[1]) Sämtliche in dieser Arbeit genannten Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

substanz abgetrennt, der Rückstand, etwa 40 mg, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 254°. Der Mischschmelzpunkt mit der hochschmelzenden Form des Kohlenwasserstoffs zeigte keine Depression.

p-p'-Dichlor-tetraphenyl-äthylen. (VIa und VIb.)

50 g p-Chlorbenzophenon-dichlorid wurden in 300 ccm Benzol mit 150 g Kupferpulver 10 Stunden am Rückfluß gekocht. (Das Kupferpulver war vorher bei 100° unter 0,2 mm getrocknet worden.) Der Kupferschlamm wurde abfiltriert und im Soxhlet mit Äther extrahiert; die vereinigten Benzol- und Ätherlösungen hinterließen nach dem Eindampfen einen orange-gelb gefärbten Krystallkuchen. Dieser wurde in 150 ccm Eisessig am Rückfluß gelöst, beim Abkühlen schied sich ein hellgelbes Krystallisat K_1 ab, 24 g, Schmelzp. 160—185°. Die Mutterlauge wurde mit Wasser gefällt, wobei 16 g Krystallisat K_2 vom Schmelzp. 65—120° erhalten wurden. Letzteres Krystallisat wurde zur Entfernung von p-Chlorbenzophenon mit Methanol heiß ausgezogen; der ungelöste Rückstand wurde mit K_1 vereinigt und durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig in zwei Fraktionen unterteilt.

K_3, Schmelzp. 197—202°, 10,5 g, schwer löslich in Eisessig,
K_4, Schmelzp. 150—170°, 13,5 g, mäßig löslich in Eisessig.

A) Die hochschmelzende Form: 10,5 g K_3 ergaben, aus 280 ccm Eisessig umkrystallisiert, 8,4 g weiße Krystallnadeln K_5 vom Schmelzpunkt 202—204°; K_5 aus Eisessig (1 g Subst. auf 25 ccm Lösungsmittel) gab 7,5 g zentimeterlange Krystallnadeln K_6 vom Schmelzpunkt 205° = Hochschmelzende Form.

37,03 mg Subst.: 105,73 mg CO_2, 14,88 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}Cl_2$ Ber. C 77,80 H 4,52 Gef. C 77,90 H 4,5.

B) Die tiefschmelzende Form: 13,5 g Krystallisat K_4 wurden mit 200 ccm Petroläther (Siedep. 30—50°) am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurden 9,2 g Krystallisat K_7 vom Schmelzp. 162—171° abfiltriert. K_7 wurde, um die „Hochschmelzende Form" abzutrennen, im Soxleth mit Petroläther (Siedep. 30—50°) extrahiert, wobei 0,6 g hoch schmelzende Form ungelöst blieben. Der Rückstand des Petrolätherauszugs wurde fein gepulvert, kalt mit 20 ccm Äther digeriert und filtriert; ungelöst blieben 5,9 g Krystalle K_8 vom Schmelzp. 173—178°. K_8 ergab, aus 50 ccm Eisessig umkrystallisiert, 5,2 g K_9 vom Schmelzp. 176—178°, K_9 lieferte beim Umkrystallisieren aus 25 ccm Propionsäure 4,4 g K_{10},

derbe Prismen vom Schmelzp. 178°. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig: Schmelzp. 179° = Tiefschmelzende Form.

38,98 mg Subst.: 111,50 mg CO_2, 15,35 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}Cl_2$ Ber. C 77,80 H 4,52 Gef. C 78,03 H 4,41.

Mischschmelzpunkt aus hoch- und tiefschmelzender Form: 160° bis 190°.

Molekülverbindung mit Brom.

a) *In Methylenchlorid-Lösung.* Je 0,2 g p-p'-Dichlor-tetraphenyl-äthylen vom Schmelzp. 179 bzw. 205° wurden in 10 ccm $^m/_{10}$-Brom-CH_2Cl_2-Lösung bei rotem Licht gelöst und auf – 78° gekühlt. (Die Lösungen sind bei dieser Temperatur dunkler als eine Vergleichslösung ohne das Olefin.) Nach 2-stündigem Stehen bei – 78° wurden die beiden Lösungen mit je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und bei Zimmertemperatur i. V. eingedampft (rotes Licht). Der undeutlich krystallisierte Rückstand wurde mit Äther digeriert, wobei er in eine weiße Krystallmasse überging. Der Schmelzpunkt der Olefine ist praktisch unverändert geblieben. Schmelzp. 177—178° bzw. 203—204°.

b) *In Tetrachlorkohlenstoff.* Je 0,2 g p, p'-Dichlor-tetraphenyl-äthylen vom Schmelzp. 179° bzw. 205° wurden in 5 ccm CCl_4 gelöst und mit 10 ccm $^m/_{10}$-Brom-CCl_4-Lösung bei rotem Licht versetzt. Diese Lösungen wurden 5-mal eingefroren (– 78°). Die erstarrte Masse sieht olivbraun aus, während eine Vergleichslösung ohne das Olefin hell orangerot erstarrt. Die aufgetauten Lösungen, welche Spuren von Bromwasserstoff enthalten, wurden bei Zimmertemperatur i. V. eingeengt (rotes Licht) und die Rückstände durch Zugabe von Äther zur Krystallisation gebracht. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Produkt schmolz bei 175—178° bzw. bei 200—202°.

Sym. p, p'-Dichlor-p'', p'''-dibrom-tetraphenyl-äthylen (VII).

p, p'-Dichlor-tetraphenyl-äthylen vom Schmelzp. 179° oder 205° wird, fein gepulvert, mit überschüssigem Brom übergossen, wobei HBr entweicht. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms wird der Rückstand 2-mal aus Propionsäure umkrystallisiert; weiße Krystallnadeln vom Schmelzp. 232°.

Die Bromierung der beiden Isomeren des Dichlor-tetraphenyl-äthylens geht auch in Nitrobenzol-Lösung unter Zusatz von etwas Jod bei 70—100° vonstatten und gibt das gleiche Produkt wie oben.

38,09 mg Subst.: 78,21 mg CO_2, 9,42 mg H_2O.

$C_{26}H_{16}Cl_2Br_2$ Ber. C 55,85 H 2,98 Gef. C 56,02 H 2,76.

p-Chlor-p'-brom-benzophenon.

Eine Lösung von 73,5 g p-Brom-benzoylchlorid in 100 ccm Chlorbenzol wurde mit 50 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, welches größtenteils unter Erwärmung in Lösung ging. Beim Erhitzen der hellrotbraunen Lösung entwich lebhaft HCl, die Temperatur wurde langsam bis zum gelinden Sieden der Lösung gesteigert; nach 2 Stunden war die Kondensation beendet. Die Reaktionslösung wurde zur Entfernung von Aluminiumsalzen mit verdünnter Salzsäure, anschließend zur Abtrennung eventuell anwesender p-Brombenzoesäure mit Bicarbonatlösung gewaschen. Beim Eindampfen hinterblieben 93,2 g blaß bräunliche Krystallschuppen. Schmelzp. 135—146°. Diese wurden aus 300 ccm Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkrystallisiert, wodurch 75 g weiße Krystallschuppen vom Schmelzp. 149° erhalten wurden. Durch nochmalige Umkrystallisation aus Eisessig wird das p-Chlor-p'-brom-benzophenon rein erhalten. Schmelzp. 150°.

54,19 mg Subst.: 105,24 mg CO_2, 13,13 mg H_2O.

$C_{13}H_8OClBr$ Ber. C 52,81 H 2,71 Gef. C 52,98 H 2,71.

p-Chlor-p'-brom-benzophenondichlorid. 70 g p-Chlor-p'-brom-benzophenon wurden mit 54 g Phosphorpentachlorid in 250 ccm Benzol 7 Stunden am Rückfluß gekocht. Die anfangs hellbraune Lösung färbt sich langsam rotbraun. Darauf wurden Benzol und $POCl_3$ sowie der kleine Überschuß an PCl_5 bei 12 mm abdestilliert, wobei die Temperatur bis 130° gesteigert wurde. Als Rückstand blieben 82 g hellgelbbräunliches Öl, welches zu Krystallen vom Schmelzp. 60—62° erstarrte. Aus Benzin vom Siedep 30—50° umkrystallisiert: Schmelzp. 62—63°.

44,62 mg Subst.: 73,12 mg CO_2, 9,35 mg H_2O.

$C_{13}H_8Cl_3Br$ Ber. C 44,53 H 2,30 Gef. C 44,71 H 2,34.

Die Hydrolyse des Ketondichlorids (in wäßrigem Aceton) liefert das Keton zurück. Schmelzp. 150°.

p,p'-Dichlor-p'',p'''-dibrom-tetraphenyl-äthylen.

150 g Kupferpulver, welche bei 100° unter 0,5 mm getrocknet waren, wurden mit der Lösung von 80 g p-Chlor-p'-brom-benzophenondichlorid in 300 ccm Benzol 8 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Dann wurde heiß filtriert und der Kupferschlamm einige Male mit Benzol ausgekocht.

Aus der rotbraunen Benzollösung waren beim Abkühlen 20 g weiße Krystallnadeln ausgefallen, K_1 vom Schmelzpunkt 232°; die auf 100 ccm eingeengte Mutterlauge lieferte noch 21 g Krystalle K_2 vom Schmelzp. 180—215°, in der Lösung verbleibt hauptsächlich p-Chlor-p'-brom-benzophenon. Die Aufarbeitung von K_2 und dessen Mutterlauge ergab noch

18 g reines p,p'-Dichlor-p'',p'''-dibrom-tetraphenyl-äthylen vom Schmelzp. 232°: ein Isomeres dieser Substanz wurde nicht gefunden[1]).

Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in weißen Krystallnadeln, welche 1 Mol Krystallbenzol enthalten; letzteres wird im Trockenschrank bei 100° abgegeben.

Mit Brom gibt das Dichlor-dibrom-tetraphenyl-äthylen bei tiefer Temperatur eine blauviolette Molekülverbindung, welche beim Erwärmen wieder in ihre Komponenten zerfällt.

Chromsäure-Oxydation. a) Die Lösung von 1 g Dichlor-dibrom-tetraphenyl-äthylen in 100 ccm Eisessig wurde mit 1 g Chromsäure (vorher mit wenig Wasser verflüssigt) versetzt und 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Durch Zusatz von Wasser wird das Oxydationsprodukt p-Chlor-p'-brom-benzophenon in reinem Zustand ausgefällt, 1 g vom Schmelzp. 150°.

b) Die Lösung von 5 g Dichlor-dibrom-tetraphenyl-äthylen in 250 ccm siedendem Eisessig wurde mit der Lösung von 1,7 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig versetzt und einige Minuten am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der Lösung fielen 2,3 g weiße Krystalle aus, welche aus dem entsprechenden Äthylenoxyd bestehen. Die Substanz schmilzt bei 257°, die Schmelze färbt sich rasch braun.

43,14 mg Subst.: 86,25 mg CO_2, 10,10 mg H_2O.

$C_{26}H_{16}OCl_2Br_2$ Ber. C 54,29 H 2, 81 Gef. C 54,54 H 2,62.

Die Substanz gibt bei tiefer Temperatur keine Molekülverbindung mit Brom.

Cis-trans-Umlagerung von Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen.

20 ccm Perchlorsäure (60 Proc.) wurden langsam unter Kühlung zu 100 ccm Essigsäure-anhydrid gegeben.

In 200 ccm Essigsäure-anhydrid wurden 500 mg Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen vom Schmelzp. 254° heiß gelöst. Die Lösung wurde auf Zimmertemperatur gekühlt und (ehe die übersättigte Lösung sich trübt) mit der obigen Lösung von Perchlorsäure versetzt. Die Reaktionslösung, welche sich im Verlauf weniger Minuten tief rotviolett färbte, wurde nach 1 Stunde unter Rühren in 3 Liter Wasser gegossen, wobei die Halochromiefarbe augenblicklich ver-

[1]) Der Versuch, die Substanz durch Belichten der mit etwas Jod versetzten Benzollösung umzulagern, verlief nach 3-stündigem Belichten negativ.

schwand und sich ein weißer Niederschlag ausschied. Dieser war nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ein hellgelbes Pulver (etwa 0,5 g), welches nach vorherigem Sintern unscharf bei 195—228° schmolz. Durch Umkrystallisation aus Eisessig entsteht ein weißes Krystallisat, ein Gemisch der beiden *cis-trans*-Isomeren des Ausgangsmaterials. Schmelzpunkt 200—235°.

Die Wiederholung des Versuchs unter Verwendung der tiefschmelzenden Form des Di-(biphenyl-phenyl)-äthylens vom Schmelzp. 218° führte zum gleichen Isomeren-Gemisch.

Bromwasserstoff und Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen.

In reinem Bromwasserstoff löst sich bei −78° das Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen vom Schmelzp. 254°. Die fast farblose Lösung wurde nach 4 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt. Der grünlich-gelbe Rückstand schmilzt bei 85—95° zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei weiterem Erwärmen unter Bromwasserstoff-Abspaltung wieder fest wird. Das nunmehr weiße Krystallisat schmilzt wieder bei 205—225°.

Di-(biphenyl-phenyl)-äthylen vom Schmelzp. 218° löst sich bei −78° in wasserfreiem Bromwasserstoff farblos. Nach 15 Stunden wurde der Bromwasserstoff verdampft; der Rückstand schmolz bei 220—240°.

Bromierung von α,α-Di-biphenyl-äthylen.

0,5 g α,α-Di-biphenyl-äthylen wurden in 25 ccm Methylenchlorid warm gelöst. Die Lösung wurde auf −10° gekühlt (ein Teil der Substanz fiel hierbei aus) und mit der Lösung von 300 mg Brom in 10 ccm Methylenchlorid langsam versetzt, wobei alles in Lösung ging. Das Lösungsmittel und überschüssiges Brom wurden i. V. unterhalb 0° abgedampft. Es hinterblieb eine schaumig erstarrte klebrige Masse, welche bei Zimmertemperatur langsam HBr abspaltete. Diese wurde in wenig Tetrachlorkohlenstoff kalt gelöst; beim Aufkochen spaltete sich HBr ab und beim Erkalten der Lösung krystallisierte das α,α-Di-biphenyl-β-brom-äthylen aus. Schmelzp. 189°.

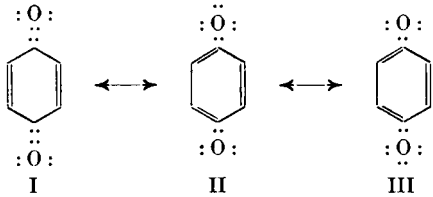
Bromierung von α,α-Di-biphenyl-β-brom-äthylen.

Die Bromierung dieses Olefins verläuft analog der Bromierung des α,α-Di-biphenyl-äthylens (vgl. oben) über ein labiles Brom-Addukt, welches nicht in krystallisierter Form erhalten wurde. Das Addukt, ein sprödes Harz, schmolz bei 70—80° unter HBr-Abspaltung. Es löst sich leicht in Eisessig, nach dem Aufkochen der Lösung krystallisiert α,α-Di-biphenyl-β,β-dibrom-äthylen vom Schmelzp. 197° aus.

Stereoisomere Fuchsone;

von *Wilhelm Bockemüller* und *Rudolf Geier*[1]).

Die heutige Auffassung über die Verteilung der Elektronen in ungesättigten Systemen[2]) läßt für das Chinon eine Elektronenverschiebung als möglich erscheinen, bei der das Grundsystem des Chinons I mesomer ist in bezug auf die beiden Strukturen II und III.



I II III

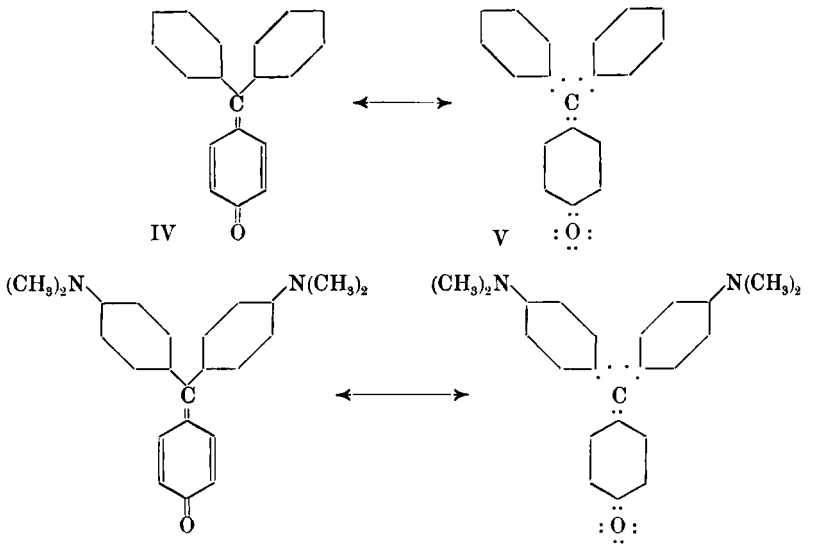
Bei diesem Vorgang der Elektronenverschiebung wird der ursprünglich chinoid gebaute Ring benzoid, wobei sich die Elektronen an den beiden Sauerstoffatomen in unsymmetrischer Weise so verteilen, daß das eine Sauerstoffatom 6 Elektronen in der Außenschale trägt und damit eine positive Ladung bekommt, während das andere Sauerstoffatom mit seinen 8 Elektronen Sitz der negativen Ladung des Moleküls wird.

Es erscheint möglich, daß, wie beim Chinon, auch bei den Fuchsonen analoge Elektronenverschiebungen eintreten. Wenn in diesem Fall ein Elektronenpaar vom Methan-Kohlenstoffatom des Fuchsons zum Sauerstoff wandert, dann entsteht aus dem vorher elektrisch neutralen Molekül ein intramolekular ionoides System, in dem das Kohlenstoffatom eine positive Ladung trägt und das Sauerstoffatom negativ geladen ist. Eine solche intramolekulare Ionisation wurde von

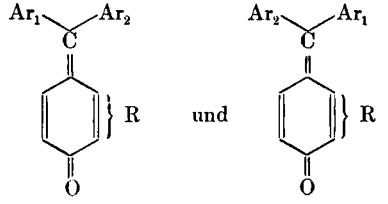
[1]) Dissertation R. Geier, Würzburg 1939.

[2]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung: E. Hückel, Z. El. Ch. **43**, 752, 827 (1937). B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke, Stuttgart 1938.

W. Dilthey und R. Wizinger[1]) zwar nicht für das Fuchson selbst, sondern für das Tetramethyl-diamido-fuchson zur Erklärung der Farbe angenommen.



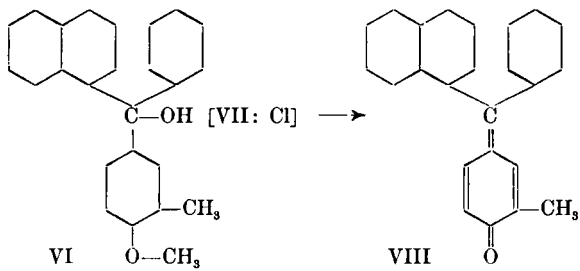
Die räumliche Betrachtung des Fuchsonmoleküls (IV) zeigt, daß die beiden Phenylreste in der gleichen Ebene liegen wie der chinoid gebaute Ring. Wenn nun der chinoide Ring auf einer Seite durch den Substituenden R markiert ist und wenn weiterhin an Stelle der beiden Phenylreste in IV zwei verschiedene Arylreste Ar_1 und Ar_2 in einem Fuchsonderivat eingebaut sind, dann wäre nach der klassischen Fuchsonformel zu erwarten, daß so gebaute Fuchsonderivate in zwei *cis-trans*-isomeren Formen existieren sollten:



[1]) J. pr. **118**, 347 (1928).

Solche Isomere sind nur dann stabil, wenn bei diesen Fuchsonen keine Elektronenverschiebungen gemäß IV ⟷ V stattfinden, denn bei diesem Übergang wird die Doppelbindung des „Methan-Kohlenstoffatoms" zum chinoiden Ring aufgehoben, der nun benzoid gewordene Ring ist frei drehbar. Es wäre in diesem Fall zu erwarten, daß von den *cis-trans*-isomeren Fuchsonen sich die labile Form in das stabile Isomere umlagern würde, wobei nur letztere in Substanz isolierbar wäre, oder aber, es müßte sich bei entsprechenden energetischen Verhältnissen ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren (über das Mesomere V) einstellen.

Die für diese Untersuchungen geeigneten Fuchson-Derivate wurden nach verschiedenen Methoden hergestellt. Es ist bekannt, daß das 4-Methoxy-triphenyl-chlormethan beim Erhitzen auf etwa 200° Methylchlorid abspaltet und fast quantitativ in Fuchson übergeht[1]). Die gleiche Reaktion wurde in folgender Reihe durchgeführt:



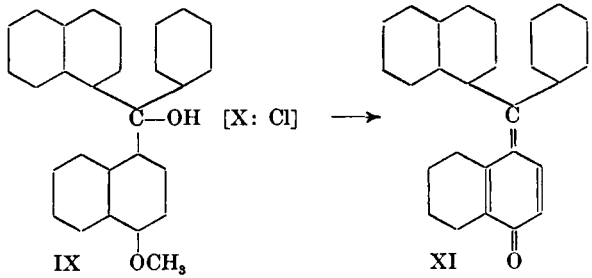
VI VIII

Das 4-Methoxy-3-methyl-7-phenyl-7-α-naphtyl-carbinol (VI) wurde durch Umsatz von α-Naphtyl-magnesiumbromid mit 4-Methoxy-3-methyl-benzophenon erhalten. Durch Umsatz mit HCl entsteht daraus das Chlormethan-Derivat VII, welches in zwei Krystallmodifikationen vom Schmelzp. 102 bis 104° und Schmelzp. 155—156° existiert.

Oberhalb des Schmelzpunkts oder beim Kochen der Chlorbenzol-Lösung zerfällt das Chlormethanderivat VII in das Fuchsonderivat VIII und CH_3Cl. Ein Isomeres dieser Substanz wurde nicht gefunden.

[1]) Bistrzycki u. Herbst, B. **36**, 2335 (1903).

Da bei dem genannten Beispiel sich das gesuchte Isomerenpaar nicht auffinden ließ, wurde als nächstes Beispiel statt eines Fuchsonderivats ein *Naphtofuchson*-Derivat gewählt. Im einzelnen handelt es sich um die Darstellung folgender Körper:



Das Carbinol IX entsteht durch Umsatz von α-Naphtylmagnesiumbromid mit [4-Methoxy-naphtyl-1]-phenyl-keton. Das Carbinol geht mit HCl in Eisessig-Acetylchlorid-Lösung beim Erhitzen in das Chlormethanderivat X über. Die bei 200° vorgenommene thermische Zersetzung der letzteren Substanz lieferte nicht den gesuchten Körper XI, sondern ein in violett-schwarzen Nadeln krystallisierendes Produkt von abweichender Zusammensetzung. Das Naphtofuchsonderivat XI wurde auf einem später zu erwähnenden Weg erhalten.

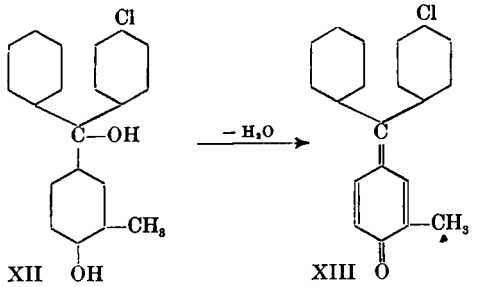
Der Umsatz von Benzophenondichlorid mit Phenol liefert p-Oxy-triphenyl-chlormethan, welches leicht zum p-Oxy-triphenyl-carbinol hydrolysiert wird [1]). In analoger Reaktionsfolge wurde p-Chlor-benzophenon-dichlorid mit o-Kresol zu XII kondensiert.

Die Wasserabspaltung in siedendem Chlorbenzol führte zum Fuchsonderivat XIII. Auch hier konnte kein weiteres Isomeres gefunden werden.

Die bisher geschilderten Versuche waren insofern negativ verlaufen, als sie keine Isomerenpaare der dargestellten Fuchsone ergaben [2]). Wie sich später zeigte, sind

[1]) Vgl. Gomberg, Am. Soc. **37**, 2580 (1915); **38**, 1510 (1916).

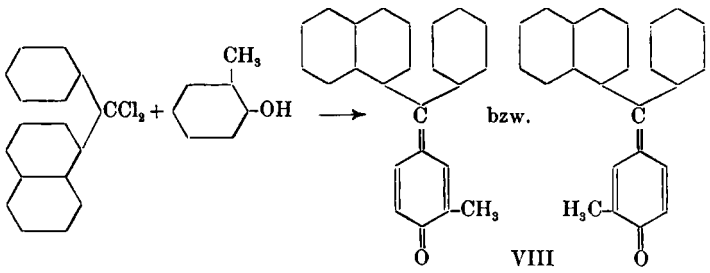
[2]) Weitere Beispiele und Varianten der erwähnten Versuche vgl. die Dissertation R. Geier, Würzburg 1939.



XII XIII

an diesem Ergebnis weniger die Substanzen an sich schuld, sondern in erster Linie die Darstellungsmethoden dieser Fuchsonderivate, welche durch Abspaltung von Chlormethan oder von Wasser aus den entsprechenden Stoffen erhalten wurden. Diese Reaktionen verlaufen erst bei höherer Temperatur genügend schnell, und unter diesen Bedingungen lagern sich, wie sich später zeigte, labile Fuchsone in ihre stabilen Isomere um.

Wie oben erwähnt wurde, ergibt die Kondensation von Benzophenon-dichlorid mit Phenol das p-Oxy-triphenyl-chlormethan, welches leicht zum p-Oxy-triphenyl-carbinol hydrolysiert wird. Wenn diese Kondensation in der Weise variiert wird, daß an Stelle des Benzophenondichlorids das Dichlorid des Phenyl-α-naphtyl-ketons, oder an Stelle von Phenol das α-Naphtol verwendet wird, dann verläuft die Kondensation bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme unter Abspaltung von HCl direkt zum Fuchson-Derivat. Ein Beispiel dieser Art ist die Kondensation von Phenyl-α-naphtyl-ketondichlorid mit o-Kresol:



VIII

Die Reaktion liefert das bereits oben erwähnte 7-α-Naphtyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan (VIII). Die vorsichtige Aufarbeitung des Rohprodukts, bei der insbesondere die Anwendung hoher Temperaturen vermieden wurde, ergab neben dem schon beschriebenen Isomeren vom Schmelzp. 185 bis 186° (VIIIa), welches in hellgelben Nadeln krystallisiert, noch eine tiefer schmelzende Form VIIIb. Diese krystallisiert in dunkelgelben Tafeln vom Schmelzp. 156—157°. Hält man die Schmelze noch einige Zeit bei dieser Temperatur, so beginnt sie sich zu trüben und erneute Krystallisation setzt ein. Die Schmelze erstarrt vollkommen zu gelben Nadeln, die bei 183—184° schmelzen. Das Krystallisat ist nunmehr identisch mit der hochschmelzenden Form VIIIa, der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Im geschmolzenen Zustand, oder beim Erwärmen der Lösungen auf entsprechende Temperaturen lagert sich die tiefschmelzende Form VIIIb praktisch vollständig in die hochschmelzende Form VIIIa um.

Wird das Bad für die Bestimmung des Schmelzpunktes der tiefschmelzenden Form nicht vorgeheizt, so tritt bei ungefähr 157° nur Sinterung der Substanz ein, da sich Schmelzvorgang und Umlagerung überschneiden. Werden die Krystalle der tiefschmelzenden Form in fein gepulvertem Zustand der Schmelzpunktbestimmung unterzogen, so findet selbst in einem auf die Schmelztemperatur vorgeheizten Bad kein klares Zusammenschmelzen statt; dies läßt darauf schließen, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur sehr groß ist. Normalerweise entsteht rasch eine unterkühlte Schmelze der hochschmelzenden Form; die fein gepulverte Substanz läßt augenscheinlich mehr Impfkeime der hochschmelzenden Form entstehen, als dies derbe Krystalle der gleichen Form tun.

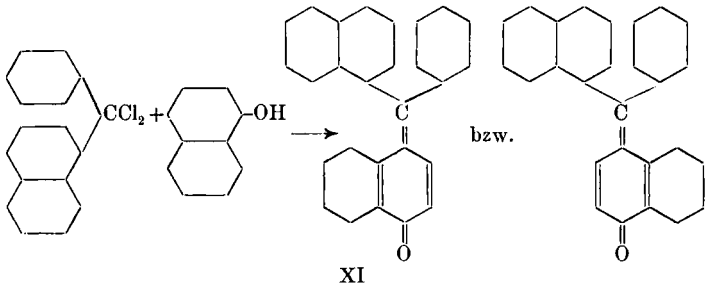
Zur Prüfung der Frage, ob hier eventuell keine *cis-trans*-Isomerie, sondern nur Polymorphie einer Substanz vorliegt, wurden die einzelnen Formen getrennt umkrystallisiert, wobei jeweils mit der anderen Form angeimpft wurde. Trotz Animpfens mit der anderen Form schied sich die ursprünglich gelöste Form wieder aus, ein Beweis, daß Dimorphie

nicht vorliegt. Einen weiteren Hinweis gibt die Tatsache, daß die beiden Formen stets nebeneinander bei den Krystallisationen des Rohprodukts erscheinen.

Der sichtbare Unterschied in der Farbe der Krystalle wurde noch bei weiteren Isomerenpaaren von Fuchsonderivaten beobachtet[1]). Stets ist die tiefer schmelzende Form dunkler gefärbt als die höher schmelzende Form. Auf dieser Eigenschaft beruhte die angewandte Trennungsmethode der Isomerenpaare, welche darin bestand, daß die zunächst durch fraktionierte Krystallisation roh gereinigten Fuchsone aus geeigneten Lösungsmitteln zur Krystallisation gebracht wurden, worauf die verschiedenartigen Krystalle mechanisch getrennt und durch weitere Krystallisation gereinigt wurden. Die Chromatographie führte bei Anwendung von Aluminiumoxyd als Adsorbens nicht zum Ziel.

Eine Konfigurationsbestimmung der *cis-trans*-Isomeren wurde nicht durchgeführt.

Die Kondensation von α-Naphtyl-phenyl-ketondichlorid mit α-Naphtol führte zum Naphtofuchsonderivat XI, dessen Darstellung auf anderem Weg, wie oben beschrieben, schon versucht worden war.



XI

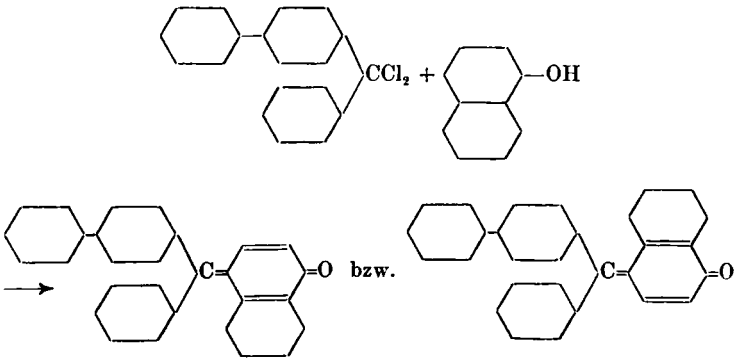
Wiederum bildeten sich bei dieser Darstellungsmethode zwei stereoisomere Formen, welche mit XIa und XIb bezeichnet seien. Beide sind bei Zimmertemperatur im krystallisierten und gelösten Zustand beständig. XIa krystallisiert in kleinen zitronenfarbigen Täfelchen, die bei 197—198° unter Dunkel-

[1]) Vgl. die Farbunterschiede der stereoisomeren Formen von Derivaten des p-Chinon-monoxims und des Azobenzols.

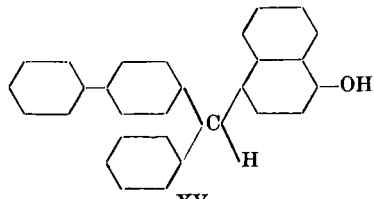
rotfärbung zusammenschmelzen, XIb krystallisiert in orangefarbenen büschelförmig verwachsenen Tafeln, die nur in einem auf 165° vorgeheizten Bad klar zusammenschmelzen. Die Schmelze ist dunkelrot und trübt sich rasch, sofern sie noch im erhitzten Bad belassen wird, und erstarrt dann vollkommen zu einem gelben Krystallisat. Der Schmelzpunkt ist jetzt der gleiche, wie der für XIa gefundene, ein Mischschmelzpunkt mit XIa gibt keine Depression. Es findet also ebenfalls Umlagerung der labilen Form in die stabile Form statt. Auch hier ist wieder die dunkler gefärbte Form die labile.

Wird eine heiße benzolische Lösung der tiefer schmelzenden Form mit Äther verdünnt, so krystallisiert nach einiger Zeit trotz Animpfens mit der höher schmelzenden Form das ursprünglich gelöste Isomere wieder aus, ebenso verhält sich das höher schmelzende Isomere bei der Prüfung. Es zeigt sich also, daß auch hier keine Dimorphie vorliegt. Außerdem ergibt sich, daß die beiden Isomeren beständiger sind als das oben genannte Beispiel (VIII), da beim Erwärmen der Lösungen auf 80° keine rasche Umlagerung der *cis-trans*-Isomeren stattgefunden hat.

Als drittes Beispiel wurde die Kondensation von Biphenyl-phenyl-ketondichlorid mit α-Naphtol untersucht, welche zum Naphtochinon-(1,4)-phenyl-biphenyl-(4')-methid (XIV) führt.



XIV



XV

Bei diesem Beispiel konnte die Reaktion durch Erhitzen auf 80° wesentlich beschleunigt werden. Wieder wurden durch fraktionierte Krystallisation, Krystallzüchtung und mechanische Trennung die erwarteten zwei Isomeren XIVa und XIVb erhalten. XIVa krystallisiert in gelben Prismen, XIVb in orangerot gefärbten sechseckigen Tafeln. Die beiden Schmelzpunkte sind, wahrscheinlich infolge merklicher Umwandlung, unscharf. Da sie nahe aneinander liegen und von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung abhängig sind, wurden die Schmelzpunkte der beiden Isomeren gleichzeitig mit dem Mischschmelzpunkt im gleichen Bad bestimmt, wobei sich ergab: XIVa (gelbe Prismen) = 165—172°; XIVb (orangerote Tafeln) = 161—164°; Mischschmelzp. 154—160°. Die klaren Schmelzen haben alle die gleiche dunkelrote Farbe. Die Krystalle der gelben Form werden ab 150° schwach, ab ungefähr 160° stark rotbraun.

Die beiden Isomeren lassen sich bei raschem Arbeiten auch aus etwas höher siedenden Lösungsmitteln (wie Toluol) unverändert umkrystallisieren. Wichtig ist dabei wieder, daß ein Animpfen der Lösungen mit Krystallen der anderen Form vollkommen ohne Einfluß bleibt. Dimorphie kommt demnach ebenso wie bei den beiden anderen Beispielen nicht in Frage.

Da bei diesem Beispiel der Beweis für das Vorliegen von Stereoisomeren nicht durch die Umlagerung der tieferschmelzenden Form in das höher schmelzende Isomere geführt werden konnte, weil sich das letztere im Schmelzfluß teilweise in die tiefer schmelzende Form umlagert, wurden beide Isomere reduziert; die Reduktion ließ sich katalytisch, sowie mit Zink–Eisessig durchführen. Dabei entstand aus den beiden Isomeren das gleiche bei 146—148° schmelzende 4-Oxy-naphtyl-(1)-biphenyl-phenyl-methan XV.

Die aufgefundenen Erscheinungen lassen den Schluß zu, daß bei diesen Fuchsonderivaten bei Zimmertemperatur eine Mesomerie im Sinne der Formulierung IV ⟷ V praktisch keine Rolle spielt, die Eigenschaften dieser Stoffe sind mit der Strukturformel IV in Übereinstimmung. Die für das Verständnis der Farbstoffe wichtige Frage, ob die durch die Einführung auxochromer Gruppen in das Fuchson bedingte Farbverschiebung bzw. -Intensivierung auf die eingangs erwähnte Elektronenverschiebung zurückzuführen ist, läßt sich vielleicht auf dem in dieser Untersuchung angedeuteten Weg entscheiden.

Die im Vergleich zu anderen *cis-trans*-isomeren Äthylenderivaten auffallende Labilität mancher Fuchsonderivate führt zu der Frage, ob die thermische Umlagerung dieser Fuchsonderivate (und vielleicht mancher Olefine) über ein intramolekular ionoides System führt. Ob dies der Fall ist oder nicht, sollte sich wohl durch Dipolmessungen im Umwandlungsgebiet feststellen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphtyl-(1')-carbinol (VI).

15 g α-Bromnaphtalin (frisch destilliert) wurden mit 1,8 g Magnesium grignardiert und mit einer kalt gesättigten Ätherlösung von 10,7 g 4-Methoxy-3-methyl-benzophenon[1]) umgesetzt. Nach 1-stündigem Kochen und der üblichen Aufarbeitung konnten durch Umkrystallisation des erhaltenen zähflüssigen Rückstandes aus Benzol + wenig Äther 8,55 g Carbinol erhalten werden. Schmelzp. 128—130°. Ausbeute = 50 Proc. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Dioxan mit Tierkohle entfärbt und aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert. Glänzend weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 131,5°[2]).

0,0302 g Subst.: 0,0938 g CO_2, 0,0161 g H_2O.

$C_{25}H_{22}O_2$ Ber. C 84,8 H 6,2 Gef. C 84,71 H 5,96.

[1]) Stadnikoff u. Baryschewa, B. **61**, 1938 (1928).

[2]) Sämtliche in dieser Arbeit genannten Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphtyl-(1')-chlormethan.

A. *Tiefschmelzende Form*[1]). In die Lösung von 3 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphtyl-(1')-carbinol in trockenem Benzol wurde trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Rasch trübte sich infolge Wasserausscheidung die anfangs klare Lösung, später färbte der Chlorwasserstoff die Lösung infolge Halochromie rötlich. Beim Einengen der Lösung trat Krystallisation ein. Aus Benzol + Ligroin mehrmals umkrystallisiert, schmolz das rein weiße Produkt von 102 bis 104° unter Gelbfärbung und langsam beginnender Zersetzung. Ausbeute 2 g = 62,5 Proc.

0,0375 g Subst.: 0,1138 g CO_2, 0,0193 g H_2O.

$C_{25}H_{21}OCl$ Ber. C 82,86 H 5,76 Gef. C 82,77 H 5,80.

B. *Höherschmelzende Form.* Das Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphtyl-(1')-chlormethan (Schmelzp. 102—104°) geht beim Erwärmen (120—130°) im Verlauf 1 Stunde in die höher schmelzende Modifikation über, wobei die Schmelze wieder erstarrt. (Schmelzp. 140 bis 150° (unter Zers.). Die Substanz wurde mehrmals aus Benzin (70 bis 80°) umkrystallisiert, wobei sie in farblosen Nadeln erhalten wurde. Diese schmelzen bei langsamen Erwärmen unscharf bei etwa 155° unter vorherigem Sintern und Braunfärbung. In einem auf 170° vorgeheiztem Bad beträgt die Schmelzdauer noch etwa $^3/_4$ Minute, in einem auf 175° vorgeheiztem Bad schmilzt die Substanz innerhalb weniger Sekunden.

0,031 g Subst.: 0,0938 g CO_2, 0,0149 g H_2O.

$C_{25}H_{21}OCl$ Ber. C 82,86 H 5,76 Gef. C 82,52 H 5,38.

7-α-Naphtyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan (VIII).

A. Darstellung im Schmelzfluß.

1. Aus der tiefschmelzenden Form. 2 g Phenyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl-(1)]-naphtyl-(1')-chlormethan (102—104°) wurde in Stickstoffatmosphäre etwa 8 Stunden auf 110—130° erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einem dunkelroten Lack (1,5 g = 86,7 Proc. Ausbeute). Die volumetrisch bestimmte CH_3Cl-Menge betrug 89 Proc. d. Th. Aus Benzol + Ligroin (1:1) krystallisierte die Substanz in feinen gelben Nadeln (1,3 g). Schmelzp. 185—186°.

0,0305 g Subst.: 0,1004 g CO_2, 0,0143 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O$ Ber. C 89,4 H 5,59 Gef. C 89,57 H 5,25.

[1]) Bei einem gleichen Versuch wurde später die hochschmelzende Form erhalten.

2. Aus der hochschmelzenden Form. 3 g des Chlormethans (Schmelzpunkt 155°) wurden bei einer Badtemperatur von 150—200° im Verlaufe von $2^1/_2$ Stunden zersetzt. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem pechartig aussehenden Lack (2,65 g). Aus Benzol + Benzin (1:1) umkrystallisiert, schmolzen die erhaltenen gelben Nadeln (2 g) bei 185—186°.

B. Darstellung in Lösung.

2 g Chlormethan (Schmelzp. 102—104°) wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Die anfangs schwach rötliche Lösung ging über eine tief dunkelrote in eine dunkelbraun gefärbte Lösung über. Durch Einengen der Lösung konnten an Krystallisat 0,75 g erhalten werden. (44 Proc. d. Th.). Schmelzp. 180°, aus Benzol-Ligroin umgefällt, Schmelzp. 185—186°. Der Rückstand war nach dem Entfernen des Lösungsmittels unkrystallisierbar. Bei einem Wiederholungsversuch wurde durch längeres Kochen keine bessere Ausbeute erzielt.

Phenyl-[4-Methoxy-naphtyl-(1)]-naphtyl-(1')-carbinol (IX).

15,5 g frisch destilliertes α-Bromnaphtalin wurde mit 1,8 g Magnesium grignardiert. Zur entstandenen Ätherlösung von α-Naphtyl-magnesiumbromid wurden nach dem Erkalten 13 g 4-Methoxy-1-benzoylnaphtalin[1]), in 150 ccm absolutem Äther gelöst, in rascher Tropfenfolge zugegeben. Nach 1-stündigem Kochen der Reaktionslösung ergab die übliche Aufarbeitung als Reaktionsprodukt eine zähflüssige bräunlichgelbe Masse (24,5 g). Die Substanz, welche schwierig in krystallisiertem Zustand zu erhalten ist, schied sich aus einem Benzol-Ligroingemisch (1:1) nach längerem Stehenlassen in Form von feinen weißen Krystallen ab. Diese schmelzen bei etwa 200° unscharf zu einer trüben Flüssigkeit. Weitere aus der Mutterlauge erhaltene Krystalle schmolzen klar bei 222°. Beide Krystallisate wurden aus reinem Eisessig umkrystallisiert, zeigten den gleichen scharfen Schmelzp. 224° und erwiesen sich als identisch. Ausbeute 3,5 g = 18 Proc.

0,0417 g Subst.: 0,1315 g CO_2, 0,0194 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_2$ Ber. C 86,1 H 5,6 Gef. C 86,01 H 5,21.

Phenyl-[4-Methoxy-naphtyl-(1)]-naphtyl-(1')-chlormethan (X).

Die Suspension von 1 g des voranstehenden Carbinols in 50 ccm 99-proc. Eisessig wurde mit HCl gesättigt, mit 10 ccm Acetylchlorid versetzt und im Bombenrohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die Lösung nahm tiefrote Farbe an. Der anfangs weiße Bodenkörper wandelte sich im Laufe der Reaktion in ein aus gelben Nadeln bestehendes Krystallisat um. Beim Erkalten schied sich eine große Menge gelber Nadeln aus. Die Reaktionslösung wurde i. V. eingeengt, wobei 0,73 g

[1]) P. L. Julian u. W. Gist, Am. Soc. **57**, 2032 (1935).

(72,4 Proc.) gelbe Nadeln erhalten wurden. Aus Benzol + Benzin umkrystallisiert, Schmelzp. 192° unter Zers.

0,0476 g Subst.: 0,1429 g CO_2, 0,0215 g H_2O.

$C_{28}H_{21}OCl$ Ber. C 82,26 H 5,14 Gef. C 81,88 H 5,05

Thermische Zersetzung. 0,24 g Phenyl-[4-methoxy-naphtyl-(1)]-naphtyl-(1')-chlormethan wurden in ein auf 200° erhitztes Bad gebracht. Die Substanz begann sofort unter Zersetzung zu schmelzen. Nach 20 Minuten war die Zersetzung beendet. Der Rückstand krystallisierte beim Erkalten (0,2 g schwarz aussehende Krystalle). Aus der mit Tierkohle gekochten Benzollösung schieden sich beim Erkalten violettschimmernde (in der Durchsicht braune) Nadeln aus, Schmelzp. 217°, 0,12 g. Erneutes Umkrystallisieren aus Benzol ändert Schmelzpunkt und Farbe nicht, die Lösung ist dichroitisch, in der Draufsicht schwarzgrün und in der Durchsicht dunkelrot. Die Substanz ist nicht das erwartete Naphtochinon-(1,4)-phenyl-α-naphtyl-methid. Sie wurde analysiert (gef. C 89,9, H 4,76), aber nicht weiter untersucht.

4-Oxy-3-methyl-4'-chlor-triphenylcarbinol (XII).

27 g p-Chlorbenzophenon-dichlorid wurden mit 27 g o-Kresol versetzt, wobei augenblicklich Dunkelrotfärbung eintrat; das Ganze blieb in einem mit $CaCl_2$ verschlossenen Gefäß 4 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Sodann entfernte man das überschüssige o-Kresol durch Abblasen mit Wasserdampf. Der zurückbleibende rote Lack wurde fein pulverisiert und getrocknet (33 g). In 200 ccm $^n/_1$-NaOH löste sich die Substanz mit tiefdunkelroter Farbe. Es wurde solange tropfenweise 50-proc. NaOH zugegeben, als sich die dabei ausfallenden schmierigen Produkte durch Umschütteln gerade wieder lösten. Beim Stehenlassen schied sich aus der stark alkalischen Lösung das Na-Salz des Oxycarbinols in langen Nadeln aus (23 g). Dieses Salz löst sich in Wasser nach Zusatz von etwas Alkali (um die Hydrolyse zurückzudrängen) klar auf. Gibt man zu dieser Lösung gesättigte NH_4Cl-Lösung, so fällt das Oxy-carbinol in Gestalt eines weißen käsigen Niederschlages aus. Nach dem dekantierenden Waschen mit Wasser, Absaugen und Trocknen erhielt man 15 g gelblichweißes amorphes Pulver. Dieses wurde in 30 ccm Benzol gelöst, die Lösung filtriert und mit 50 ccm Benzin (Siedep. 70—80°) versetzt. Beim Stehenlassen schieden sich feine weiße Krystalle ab (10,5 g = 35 Proc.). Schmelzp. 112—113° (nach vorheriger Verfärbung und Sintern).

0,03815 g Subst.: 0,10255 g CO_2, 0,017 g H_2O.

$C_{30}H_{17}O_2Cl$ Ber. C 73,64 H 5,4 Gef. C 73,34 H 5,0.

Acetylderivat. Das Carbinol (amorphes Rohprodukt) wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[1]) am pheno-

[1]) Bystrzicki u. Herbst, B. **34**, 3076 (1901).

lischen Hydroxyl acetyliert. Aus Eisessig weiße Krystallnadeln. Schmelzpunkt 124—125°.

0,0367 g Subst.: 0,0966 g CO_2, 0,0168 g H_2O.
$C_{22}H_{19}O_3Cl$ Ber. C 72,03 H 5,18 Gef. C 71,79 H 5,12.

7-p-Chlorphenyl-7-phenyl-3-methyl-chinomethan (XIII).

10 g Carbinol wurden in 200 ccm Chlorbenzol 2 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei die Lösung sich bräunlich gelb färbte, darauf das gebildete H_2O mit 100 ccm Lösungsmittel abdestilliert, nochmals 100 ccm Chlorbenzol zugegeben und wieder abdestilliert. Das restliche Chlorbenzol entfernte man i. V. bei Wasserbadtemperatur. Der Rückstand war ein roter Lack (9,6 g). Durch Versetzen mit geringen Mengen Äther–Petroläther (1 : 1) verwandelte sich der Lack in ein orangegelbes Krystallpulver, welches abfiltriert wurde (9,2 g). Schmelzp. 118—130°. Das Produkt ist leicht löslich in Benzol, Toluol, etwas schwerer in Äther, in der Hitze in Benzin.

8,5 g des erhaltenen Krystallpulvers wurden in 35 ccm Benzin (Siedep. 70—80°) am Rückfluß gelöst und dann 15 ccm Äther zugegeben. Aus der Lösung schieden sich 4,5 g orange gefärbte, einheitliche, verwachsene Krystalle aus. Schmelzpunkt 128—132°. Aus der Mutterlauge konnte bei langsamem Eindunsten an der Luft nur ein zähes Harz erhalten werden. Wird dieser zähe Rückstand im Trockenschrank (etwa 3 Stunden bei 100°) gehalten, so erstarrt er beim Abkühlen wieder zu einem harten Lack, der auf Zusatz von wenig Äther krystallisiert.

Bei weiteren Umkrystallisationen aus Äther wurden keine unterschiedlichen Krystallformen gefunden. Die reinsten erhaltenen Krystalle schmolzen von 133—134°.

0,0369 g Subst. (i. Hochv. über Silicagel getr.): 0,10612 g CO_2, 0,01555 g H_2O.
$C_{20}H_{15}OCl$ Ber. C 78,43 H 4,9 Gef. C 78,46 H 4,72.

7-Phenyl-7-α-naphtyl-3-metyl-chinomethan (VIII).

5 g α-Naphtyl-phenyl-ketondichlorid[1]) wurden zu 4 g o-Kresol gegeben. Das Ganze färbte sich augenblicklich

[1]) Gomberg u. Lange, Am. Soc. 42, 1881 (1920).

dunkelrot und unter leichtem Aufschäumen entwich HCl. Die Reaktionsmasse wurde in einem Wasserbad 1 Stunde auf 50° erhitzt, sodann die Temperatur im Verlauf einer weiteren Stunde bis auf 90° gesteigert[1]). Nach dem Aufnehmen in Benzol unter gelindem Erwärmen konnte durch Ausschütteln mit 2n-NaOH das überschüssige o-Kresol ausgezogen werden, wobei die Farbe der Benzollösung von dunkelrot nach dunkelbraun umschlug. Die Lösung wurde sodann 3-mal mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, auf 20 ccm eingeengt und mit 60 ccm Äther versetzt. Beim Stehenlassen und langsamsten Eindunsten schieden sich 2 g gelbes Krystallisat aus (K_1). (Nach vollständigem Verdunsten der Mutterlauge blieb ein dunkelrotes, zähes unkrystallisierbares Harz zurück.)

2 g Krystallisat K_1 wurden in 10 ccm Benzol unter Erwärmung gelöst und 20 ccm Äther zugegeben, worauf sich langsam zu Drusen verwachsene Nadeln ausschieden, 0,85 g (K_2).

Die Mutterlauge von K_2 wurde in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyer-Kolben eindunsten lassen. Aus dem Rückstand (0,85 g) konnten durch Sieben 0,15 g (K_3) feine gelbe Nadeln abgetrennt werden. Die auf dem Sieb verbliebenen derben Krystalle, 0,7 g (K_4), wurden in $2^1/_2$ ccm Benzol gelöst und 5 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen schieden sich wieder zuerst die gelben feinen Nadeln, die meist verwachsen sind, aus, 0,21 g. Diese wurden aus 8 ccm einer Mischung von Benzol–Äther (1 : 3) umkrystallisiert, wobei 0,1 g klare gelbe Nadeln vom Schmelzp. 185 bis 186° erhalten wurden.

0,0433 g Subst. (i. Hochv. über Silicagel getr.): 0,14165 g CO_2, 0,0206 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,59 Gef. C 89,24 H 5,32.

Aus der Mutterlauge von K_4 krystallisierten feine gelbe zu Büscheln verwachsene Nadeln (K_5), neben größeren verwachsenen prismenförmigen Balken (K_6) und viereckigen

[1]) Gelegentlich wurden bessere Ausbeuten der Kondensation erhalten, wenn der Ansatz 24 Stunden bei Zimmertemperatur belassen und dann erst 1 Stunde auf 50° erwärmt wurde.

Platten (K_6), letztere schieden sich an der Gefäßwand aus. Die Nadeln K_5 wurden weitgehend durch Sieben von K_6 abgetrennt. K_6 = 0,15 g. K_6 wurde in 20 ccm Äther am Rückfluß gelöst, die Lösung von den ungelösten wenigen Milligrammen der hochschmelzenden Form abfiltriert und in einem 100 ccm Erlenmeyer-Kolben, der mit einem Uhrglas bedeckt war, vollständig eindunsten lassen. Dies war innerhalb zweier Tage geschehen. Dabei schieden sich feine gelbe Nadeln, welche an der Gefäßwand hafteten und große, dunkelgelbe verwachsene klare Tafeln ab. Die Tafeln ließen sich mit Äther leicht herausspülen und so frei vom anderen Isomeren isolieren, 0,06 g (K_7). In einem auf 155° vorgeheizten Bad schmilzt K_7 bei 156—157° zu einer orangeroten Flüssigkeit. Wird die Schmelze auf dieser Badtemperatur gehalten, so beginnt sie sich zu trüben und erstarrt zu einem gelben Krystallisat vom Schmelzpunkt des gelben Isomeren.

4,87 mg Subst.: 15,895 mg CO_2, 2,49 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,59 Gef. C 89,03 H 5,72.

Naphtochinon-(1,4)-phenyl-α-naphtyl-methid (XI).

4,2 g α-Naphtyl-phenyl-keton-dichlorid wurden mit 4,4 g α-Naphtol und 5 ccm absolutem Benzol versetzt, wobei sich das Ganze augenblicklich dunkelviolett färbte und unter leichtem Aufschäumen HCl - Entwicklung eintrat. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur löste man das Reaktionsprodukt in etwa 200 ccm Benzol. Das überschüssige α-Naphtol wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit 2n-NaOH aus der Lösung ausgezogen (2 g), diese mehrmals mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. V. vollständig entfernt. Der Rückstand war ein grüner, erstarrter Schaum (5 g). Durch Versetzen mit Äther konnten daraus 3,7 g schmutzig grüngelbes Krystallpulver erhalten werden. Von 160—173° sintert die Substanz und färbt sich dunkel, von 173—180° schmilzt sie zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammen.

3 g des erhaltenen Krystallpulvers wurden in 15 ccm Benzol am Rückfluß gelöst (dunkle Lösung) und mit 30 ccm

Äther versetzt. Beim Stehenlassen krystallisieren gelbe trübe Nadeln neben schwärzlichen Krystallen aus. Beim Stehenlassen über Nacht kamen noch große orangefarbene, büschelförmig verwachsene Tafeln hinzu. Die Mutterlauge wurde abgegossen, das Krystallisat 2-mal mit Äther gewaschen uud abgesaugt. (1,5 g). Da die gelben Nadeln, schwärzlichen Krystalle und orangefarbenen Tafeln verschieden groß krystallisierten, ließen sie sich durch Anwendung passender Drahtnetze verhältnismäßig gut durch Sieben trennen. Erhalten wurden auf diese Weise 1,2 g gelbe Krystalle (K_1), 0,2 g orangefarbene (K_2) und 0,1 g dunkle Krystalle (K_3).

Aus der Mutterlauge krystallisierten beim Stehenlassen orangefarbene Tafeln, neben kleinen dunklen Krystallen, zusammen 0,4 g aus. Wiederum konnten die Krystalle durch Aussieben getrennt werden. Erhalten wurden so 0,35 g orangefarbene Tafeln (K_4) und 0,05 g dunkle Krystalle (K_5).

1 g von K_1 wurde in 7 ccm Benzol heiß gelöst und mit 14 ccm Äther versetzt. Beim Stehenlassen krystallisierten gelbe Nadeln neben großen verwachsenen orangefarbenen Tafeln aus. Diese wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und durch Auslesen getrennt. Es waren 0,5 g gelbe Nadeln (K_6) und 0,2 g orangefarbene Tafeln (K_7).

0,5 g K_6 wurden in 5 ccm Benzol heiß gelöst und 10 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen krystallisierte das gelbe Isomere in einheitlichen, nunmehr klaren feinen gelben Täfelchen aus, 0,3 g (K_8). Schmelzp. 197—198° unter vorheriger Rotfärbung der Krystalle. Wird die rote Schmelze solange sie noch trübe ist, langsam wieder abgekühlt, so krystallisiert sie wieder in gelben Nadeln.

0,0385 g Subst.: 0,1278 g CO_2; 0,0167 g H_2O.
$C_{27}H_{18}O$ Ber. C 90,5 H 5,0 Gef. C 90,56 H 4,85.

0,55 g $K_4 + K_7$ wurden in $2^1/_2$ ccm Benzol heiß gelöst und 5 ccm Äther zugegeben. Beim Stehenlassen krystallisierte das orangefarbene Isomere in einheitlichen großen klaren, büschelförmig verwachsenen Tafeln aus, 0,4 g (K_9). Schmelzpunkt: Werden die Krystalle in ein auf 165° vorgeheiztes Bad gebracht, so schmelzen sie rasch zu einer klaren roten

Flüssigkeit zusammen. Wird die Schmelze auf dieser Badtemperatur gehalten, so beginnt sie sich innerhalb kurzer Zeit zu trüben und erstarrt vollständig zu gelben Nadeln vom Schmelzpunkt des gelben Isomeren.

4,739 mg Subst.: 15,7 mg CO_2, 2,19 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}O$ Ber. C 90,5 H 5,0 Gef. C 90,3 H 5,17.

Die dunklen Krystalle wurden analysiert, jedoch nicht weiter untersucht. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 200°.

0,0391 g Subst.: 0,1282 g CO_2; 0,01715 g H_2O.

Gef. C 89,45 H 4,9.

Naphtochinon-(1,4)-phenyl-biphenyl-(4')-methid (XIV).

10 g Phenyl-biphenyl-ketondichlorid[1]) wurden mit dem gleichen Gewicht α-Naphtol gemischt und mit 10 ccm trockenem Benzol versetzt. Die Masse färbt sich augenblicklich schwärzlich-blaugrün (kupferfarbener Oberflächenglanz), und unter leichter Erwärmung entweicht langsam HCl. Das Ganze wurde im Wasserbad auf ungefähr 80° erwärmt, wobei HCl flott wegging. Nach 1 Stunde war keine HCl-Entwicklung mehr zu bemerken. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde nach dem Aufnehmen in Benzol mit verdünnter KOH (10 g in 100 ccm H_2O) ausgezogen. Aus der Naphtolatlösung wurden mit Eisessig 4,7 g α-Naphtol gefällt.

Die orangerot gefärbte Benzollösung wurde mit $CaCl_2$ getrocknet, auf etwa 30 ccm eingeengt und mit 250 ccm Äther versetzt. Aus der Lösung schieden sich 7,8 g orangegelb gefärbte Krystalle ab. Schmelzpunkt 154—162°. Die Mutterlauge lieferte nach Einengen nochmals 8,7 g Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

7 g Krystallisat wurden heiß in 13 ccm Toloul gelöst und die heiße Lösung mit 250 ccm Äther verdünnt. Im Verlauf von 2 Tagen schieden sich zuerst gelbe Nadeln, später orangerot gefärbte, rautenförmige und sechseckige Tafeln ab, zusammen 4,3 g. Die beiden Bestandteile wurden durch Auslesen möglichst getrennt, wobei 2,6 g gelbes Krystallisat und 1,6 g orangerotes Krystallisat erhalten wurden. Aus beiden Krystallisaten wurden einige der reinsten Krystalle zur Schmelzpunktbestimmung ausgelesen.

Schmelzpunkt orangerote Form 164—170°; gelbe Form 167—171°.

[1]) Schlenk-Bergmann, A. **463**, 120 (1928).

Trotz des unscharfen Schmelzpunktes, dessen Höhe von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung abhängt, ergibt der Vergleich, daß die beiden Krystallisate trotz der nahe zusammenliegenden Schmelzpunkte verschieden sind.

Zur weiteren Reinigung wurden jeweils ein Gewichtsteil vom orangeroten bzw. gelben Krystallisat in 2 Volumenteilen Toluol heiß gelöst (beide Lösungen orangerot gefärbt) und 40 Volumenteile Äther zugegeben. Das gelbe Krystallisat erscheint hierbei in gut ausgebildeten, rein gelben Prismen, welche manchmal büschelförmig verwachsen sind. Das orangerote Krystallisat erscheint in orangeroten Rauten oder sechseckigen Tafeln. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt gleichzeitig bestimmt.

Gelb: 165—172°; orangerot: 161—164°; Mischschmelzp. 154—160°.

Gelbes Isomere: 0,03482 g Subst.: 0,11547 g CO_2, 0,01641 g H_2O.

$C_{29}H_{20}O$ Ber. C 90,59 H 5,25 Gef. C 90,5 H 5,27.

Rotes Isomere: 0,03769 g Subst.: 0,12488 g CO_2, 0,01778 g H_2O.

$C_{29}H_{20}O$ Ber. C 90,59 H 5,25 Gef. C 90,39 H 5,28.

Phenyl-[4-oxy-naphtyl-(1)]-biphenyl-(4')-methan (XV).

0,4 g gelbes Naphtochinon-(1,4)-phenyl-biphenyl-(4')-methid wurden heiß in 10 ccm Eisessig gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde mit 0,8 g gepulvertem Zink versetzt und einige Minuten erhitzt, bis die Lösung nur noch blaßgelb war. Die Eisessiglösung wurde vom Zink abfiltriert und mit Wasser gefällt, wobei ungefähr 0,4 g weiße, anscheinend amorphe Masse erhalten wurde. Aus Benzin krystallisiert die Substanz sehr langsam, zu Büscheln verwachsene Krystalle vom Schmelzp. 145—146°.

Die Reduktion des orangeroten Naphtofuchsonderivates verläuft genau wie oben. Die beiden Reaktionsprodukte sind identisch, da der Mischschmelzpunkt keine Depression zeigt.

Schmelzpunkt des reinsten erhaltenen Produktes 146—147°.

0,03522 g Subst.: 0,11595 g CO_2, 0,01767 g H_2O.

$C_{29}H_{22}O$ Ber. C 90,12 H 5,74 Gef. C 89,81 H 5,61.

Die katalytische Reduktion der beiden Isomeren des Naphtochinon-(1,4)-phenyl-biphenyl-(4')-methids mittels Palladium-Bariumsulfat in Essigester führt zum gleichen Reduktionsprodukt wie oben.

[Mitteilungen aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen.]

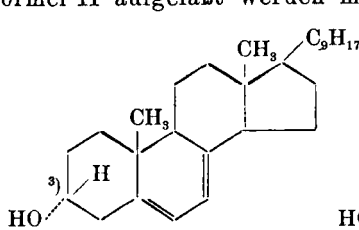
(Eingelaufen am 15. September 1939.)

Über das 7-Dehydro-epi-cholesterin;

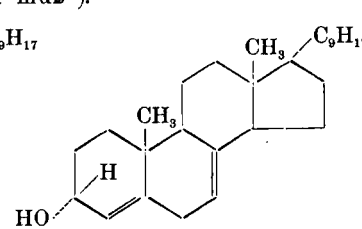
von *A. Windaus* und *J. Naggatz.*

Mit 6 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit haben Marker und seine Mitarbeiter[1]) angegeben, daß sie durch Hydrierung des *Ergosterons* mittels Aluminium-isopropylat das *Epi-ergosterin*[2]) erhalten hätten. Da es uns interessierte festzustellen, ob das Epi-ergosterin gleich dem Ergosterin durch ultraviolettes Licht antirachitisch aktivierbar ist, haben wir die Versuche der amerikanischen Forscher wiederholt und haben gefunden, daß der von ihnen beschriebene Stoff kein *Epi-ergosterin* (I) ist, sondern vermutlich als ein *Epi-allo-ergosterin* von der Formel II aufgefaßt werden muß[3]).



I Epi-ergosterin



II Epi-allo-ergosterin (?)

Es enthält die Doppelbindungen in nicht konjugierter Stellung in zwei Ringen und ist erwartungsgemäß antirachitisch nicht aktivierbar. Allerdings ist dem rohen,

[1]) Marker, Kamm, Laucius u. Oakwood, Am. Soc. 59, 1840 (1937).

[2]) Unter Epi-sterinen versteht man die Isomeren, die sich von den Sterinen nur durch die sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom 3 des Steringerüstes unterscheiden.

[3]) A. Windaus u. K. Buchholz, B. 71, 576 (1938); 72, 597 (1939).

durch Digitonin nicht fällbaren Epi-allo-ergosterin[1]) eine sehr geringe Menge des durch sein Spektrum nachweisbaren Epi-ergosterins beigemischt; in reinem Zustand haben wir aber diesen Stoff nicht zu gewinnen vermocht. Das *rohe*, mit etwas Epi-ergosterin verunreinigte Epi-allo-ergosterin ist im Gegensatz zum *reinen* Epi-allo-ergosterin durch ultraviolettes Licht antirachitisch aktivierbar; hierfür muß die kleine Menge beigemengten Epi-ergosterins verantwortlich sein. Es ist also wahrscheinlich, daß die Epiderivate der Provitamine D in wirksame Bestrahlungsprodukte überführbar sind.

Um dieses Ergebnis ganz sicher zu stellen, haben wir uns sehr bemüht, ein Epi-provitamin in reinem Zustande darzustellen und haben hierfür das 7-Dehydro-epi-cholesterin (X) gewählt.

Zur Bereitung dieses Stoffes sind wir von dem schon bekannten *Epi-cholesterin* ausgegangen und haben auf dieses die bei der Überführung von Cholesterin in 7-Dehydrocholesterin angewandten Methoden übertragen[2]). Hierbei treten allerdings dadurch Schwierigkeiten auf, daß die Epi-derivate zwischen Kohlenstoffatom 3 und 4 leichter Wasser abspalten als die normalen Sterine.

Für das Epi-cholesterin sind drei Darstellungsverfahren angegeben; das erste Verfahren[3]) — Behandlung der *Grignard-Verbindung* des Cholesterylchlorids mit Sauerstoff — soll sehr geringe Ausbeuten ergeben und ist von uns nicht versucht worden; das zweite Verfahren[4]), das vom *7-Oxocholesteryl-chlorid* ausgeht, haben wir nachgearbeitet, ohne jedoch Epi-cholesterin erhalten zu können; das dritte Verfahren[5]) — die *Hydrierung des Δ_5-Cholestenons* mit Raney-

[1]) Außer den mit Digitonin nicht fällbaren Epi-Sterinen bilden sich bei der Hydrierung des Ergosterons auch Allo-ergosterin und Ergosterin. A. Windaus u. K. Buchholz, a. a. O.

[2]) Windaus, Lettré u. Schenk, A. 520, 98 (1935).

[3]) Marker, Oakwood u. Crooks, Am. Soc. 58, 481 (1936).

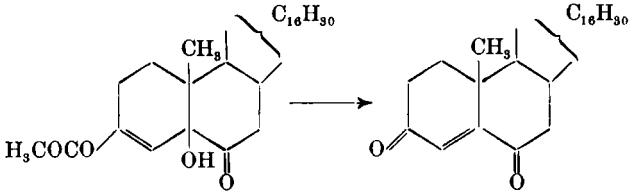
[4]) Marker, Kamm, Flemming, Popkin u. Wittle, Am. Soc. 59, 618 (1937).

[5]) Ruzicka u. Goldberg, Helv. 19, 1407 (1936).

Nickel — hat sich gut bewährt und läßt sich auch auf große Ansätze übertragen.

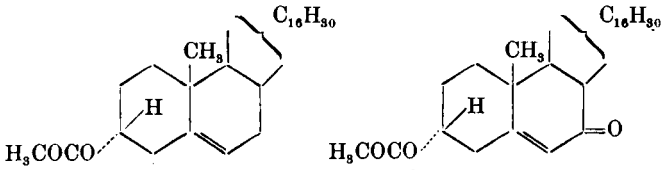
Das so erhaltene *Epi-cholesterin* haben wir in das schon von Ruzicka und Goldberg beschriebene *Acetat* (III) verwandelt und dieses mit Chromsäureanhydrid oxydiert. Dabei entstehen hauptsächlich zwei Stoffe, Stoff A vom Schmelzpunkt 163° und Stoff B vom Schmelzp. 119°.

Stoff A hat die Formel $C_{29}H_{46}O_4$; er hat über 220 mμ kein charakteristisches Absorptionsspektrum und ist also kein α,β-ungesättigtes Keton; bei vorsichtiger Verseifung spaltet er 1 Mol. Essigsäure ab und liefert das schon bekannte Δ_4-Cholesten-3,6-dion (V). Dem Stoff A kommt also wahrscheinlich die Formel (IV) zu.

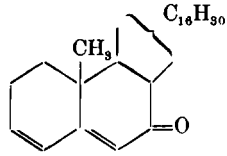


IV V Δ_4-Cholesten-3,6-dion

Stoff B ist erst nach der Adsorption an Aluminiumoxyd in annähernd reinem Zustande gewonnen worden; er besitzt das Spektrum eines α,β-ungesättigten Ketons und geht sehr leicht unter Abspaltung von Essigsäure in das schon bekannte $\Delta_{3,5}$-Cholestadien-7-on (VII) über. Der Stoff B ist also annähernd reines 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetat (VI).

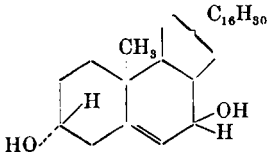


III Epi-cholesteryl-acetat VI 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetat

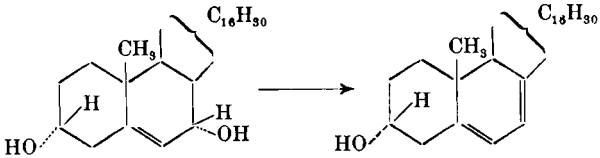


VII $\Delta_{3,5}$-Cholestadien-7-on

Durch Hydrierung des 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetats mit Aluminium-iso-propylat erhält man zwei isomere 7-Oxy-epi-cholesterine (VIII und IX), die sich nur durch die sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom 7 unterscheiden.



VIII α-Diol



IX β-Diol X 7-Dehydro-epi-cholesterin

Die beiden Diole, die provisorisch als *α- und β-7-Oxy-epi-cholesterin* bezeichnet werden sollen, geben schön krystallisierte Diacetate, mit deren Hilfe sie sich in reinem Zustande gewinnen lassen. Das in Methylalkohol schwerer lösliche α-Diacetat schmilzt bei 165°, das β-Diacetat bei 145°.

Das durch Verseifung des α-Diacetats gebildete α-Diol bildet weiße Flocken vom Schmelzp. 175°, es liefert ein krystallisiertes α-Dibenzoat vom Schmelzp. 154°. Das aus dem β-Diacetat dargestellte β-Diol bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 173°. Sein Dibenzoat haben wir nicht krystallisiert erhalten.

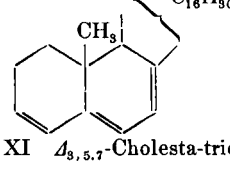
Um zu dem gesuchten 7-Dehydro-epi-cholesterin (X) oder zu einem Derivat dieses Stoffes zu gelangen, muß man aus den Diolen zwischen den Kohlenstoffatomen 7 und 8 ein Molekül Wasser oder aus den Dibenzoaten an derselben Stelle 1 Mol. Benzoesäure abspalten, ohne daß eine Reaktion am Kohlenstoffatom 3 erfolgt.

Bei dem früher untersuchten 7-Oxy-cholesterin-dibenzoat gelingt dieser Vorgang ziemlich glatt, weil die Abspaltung zwischen C_7 und C_8 viel leichter erfolgt als zwischen C_3

und C_4. Bei den Epi-derivaten, vor allem beim *α*-Diolbenzoat, ist dieser Unterschied viel weniger ausgeprägt.

Wir haben sehr viele Versuche am *α-Dibenzoat* vorgenommen; dabei ist es uns aber niemals gelungen, die Reaktion in der gewünschten Weise durchzuführen. Wir haben entweder nur das von Eckhardt[1]) beschriebene $\Delta_{3,5,7}$ - Cholesta-trien (XI) oder unverändertes Ausgangsmaterial gefaßt, aber niemals einen Stoff mit dem charakteristischen Spektrum eines 7-Dehydro-cholesterins.

Viel günstiger ist aber das Ergebnis am *β-Dibenzoat.* Durch vorsichtiges Erhitzen auf 195° i. Hochv. gelingt es, in ziemlich glatter Weise nur 1 Mol. Benzoesäure an der gewünschten Stelle (zwischen C_7 und C_8) aus dem *β*-Dibenzoat abzuspalten. Neben wenig Cholesta-trien (XI), das sich im Vorlauf befindet, geht allmählich ein zähflüssiges Öl über, aus dem sich *7-Dehydro-epi-cholesteryl-benzoat* gewinnen läßt; es bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 119°; das durch Verseifung des Benzoats bereitete *7-Dehydro-epi-cholesterin* (X) krystallisiert in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 125—126°. Sein Spektrum stimmt mit demjenigen des 7-Dehydrocholesterins überein; durch Digitonin ist es nicht fällbar, *sein Acetat* bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 114—115°.



XI $\Delta_{3,5,7}$-Cholesta-trien

Bei der zum Vergleich in derselben Weise durchgeführten Bestrahlung des Ergosterins und des 7-Dehydro-epi-cholesterins erfolgen die Änderungen des Spektrums genau in derselben Weise und auch mit derselben Geschwindigkeit[2]).

[1]) B. **71**, 468 (1938).

[2]) In Anbetracht der wiederholt ausgesprochenen Vermutung, daß das *Lumisterin* nichts anderes wie *Epi-ergosterin* sein dürfte, ist es bemerkenswert, daß das *7-Dehydro-epi-cholesterin* und das durch Bestrahlung des 7-Dehydro-cholesterins gebildete *Lumisterin*$_3$ zwei Stoffe mit ganz verschiedenen Eigenschaften sind.

Das mit den Magnesiumfunken bestrahlte 7-Dehydro-epi-cholesterin ist auf antirachitische Wirkung untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß es etwa $^1/_{10}$ so wirksam ist wie ein unter denselben Bedingungen bestrahltes 7-Dehydro-cholesterin.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Epi-cholesterylacetats.

25 g Epi-cholesterylacetat werden in 250 ccm reinem Eisessig gelöst; zu der Lösung, die während der Oxydation auf 50° erwärmt wird, läßt man im Laufe 1 Stunde eine Lösung von 17,5 g Chromsäureanhydrid in 25 ccm 50-proc. Essigsäure hinzutropfen. Nach 3-stündigem Stehen wird die überschüssige Chromsäure reduziert, die Lösung i. V. eingeengt und der Rückstand mit viel Wasser versetzt. Das in Wasser unlösliche Material wird in Äther aufgenommen und in der üblichen Weise in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt. Der neutrale Anteil bildet nach dem Abdampfen des Äthers ein hellgelbes, zähflüssiges Öl. Ausbeute 18 g.

Stoff A: Dieses rohe Oxydationsprodukt wird aus siedendem Methanol umkrystallisiert; es scheiden sich dann 3,8 g Krystalle des Stoffes A aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren lange Nadeln vom Schmelzp. 163° bildet.

5,010 mg Subst.: 13,905 mg CO_2, 4,430 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_4$ Ber. C 75,92 H 10,12 Gef. C 75,69 H 9,89.

Dem Stoff A kommt wahrscheinlich die Formel IV eines Δ_3-Cholesten-6-on-3,5-diol-3-mono-acetats zu.

Schon bei der Adsorption an Aluminiumoxyd spaltet er leicht Essigsäure ab, es bildet sich eine gelbe Zone, aus der sich das bekannte *Δ_4-Cholesten-3,6-dion* vom Schmelzpunkt 123° eluieren läßt.

4,836 mg Subst.: 14,430 mg CO_2, 4,620 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_2$ Ber. C 81,34 H 10,63 Gef. C 81,38 H 10,69.

Auch beim Stehenlassen des Stoffes A mit 1-proc. methylalkoholischer Natronlauge wird Cholestendion gebildet.

Zur Identifizierung des Cholestendions haben wir noch das sehr charakteristische *Mono-phenyl-hydrazon* bereitet, das schwer lösliche gelbe Blättchen vom Schmelzp. 272° bildet.

5,363 mg Subst.: 15,970 mg CO_2, 4,630 mg H_2O. — 3,186 mg Subst.: 0,147 ccm N_2 (18,5°, 766 mm).

$C_{33}H_{48}ON_2$ Ber. C 81,08 H 9,91 N 5,74 Gef. C 81,21 H 9,66 N 5,45.

Auch das schon von Stange beschriebene Disemicarbazon[1]) haben wir sowohl aus dem Cholestendion als auch aus dem Stoff A erhalten.

5,545 mg Subst.: 13,800 mg CO_2, 4,530 mg H_2O. — 3,101 mg Subst.: 0,422 ccm N_2 (20,5°, 766 mm).

$C_{29}H_{48}O_2N_6$	Ber.	C 68,01	H 9,61	N 16,35
	Gef.	„ 67,88	„ 9,14	„ 15,95.

Das Absorptionsspektrum des Cholestendions und des Disemicarbazons ist auf Fig. 1 wiedergegeben.

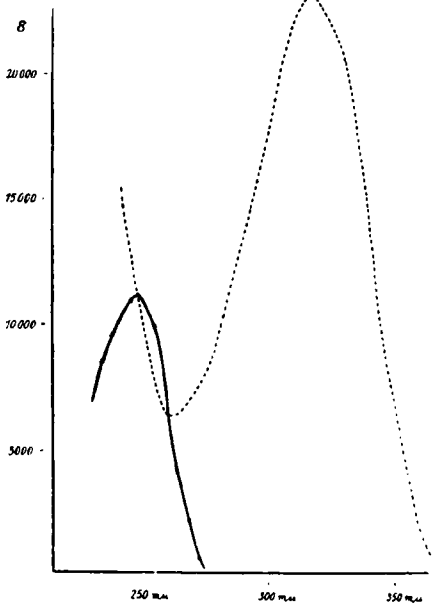


Fig. 1.

——— Cholestendion, 0,02 % Lösung in Äther,
– – – – Cholestendion-disemicarbazon, 0,02 % Lösung in Chloroform.

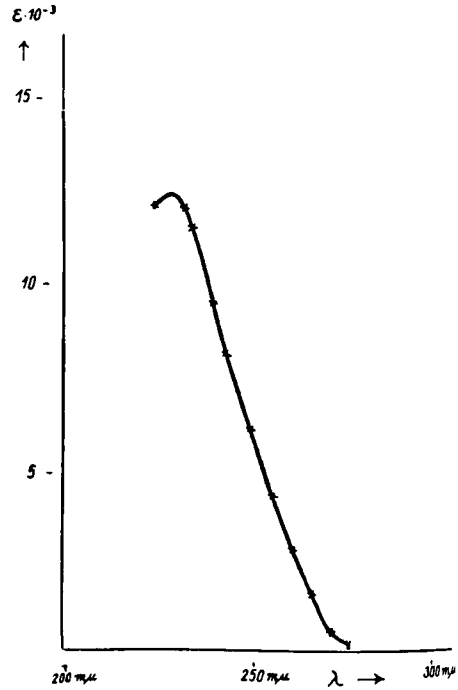


Fig. 2.

7-Oxo-epi-cholesterylacetat in 0,02 % ätherischer Lösung,
$\varepsilon_{234\ m\mu} = 12410$.

[1]) H. **223**, 245 (1934).

Stoff B: Die Mutterlaugen des Stoffes A werden i. V. eingedampft, der Rückstand wird in Benzin–Benzol 1:1 gelöst und an Aluminiumoxyd adsorbiert; hierzu verwendet man ein Aluminiumoxyd, das einige Zeit (2 Wochen) an der Luft gestanden hat, da durch frisch geglühtes Aluminiumoxyd Essigsäure aus dem Stoff B (7-Oxo-epi-cholesterylacetat) abgespalten wird und $\Delta_{3,5}$-Cholestadien-7-on (VII) gebildet wird. Beim Eluieren des adsorbierten Materials kommt zuerst etwas unangegriffenes Epi-cholesteryl-acetat, dann folgt in einer schwach gelblichen Zone das 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetat und zuletzt in einer gelben Zone etwas Cholestendion.

Das 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetat (VI) wird nach Abdampfen des Benzins–Benzols aus Methanol umkrystallisiert und bildet Blättchen vom Schmelzp. 119°. Das Absorptionsspektrum, das ein Maximum bei 234 mμ zeigt, ist auf Fig. 2 wiedergegeben.

Bei der Analyse hat das 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetat etwas zu hohe Kohlenstoffwerte gegeben, vermutlich ist ihm etwas Cholestendion oder Cholestadien-7-on beigemischt. Bei der Hydrierung liefert es aber in glatter Reaktion die beiden isomeren 7-Oxy-epi-cholesterine.

α- und β-7-Oxy-epi-cholesterin.

Eine Lösung von 5 g 7-Oxo-epi-cholesteryl-acetat und 15 g Aluminium-isopropylat in 500 ccm Isopropyl-alkohol wird etwa 24 Stunden zum Sieden erhitzt und dabei das gebildete Aceton und ein Teil des Isopropyl-alkohols langsam abdestilliert; dann wird die Lösung mit 300 ccm verdünnter methylalkoholischer Kalilauge versetzt und nach 1-stündigem Stehen in 3 Liter kaltes Wasser gegossen. Die ausgefällte organische Substanz wird abfiltriert, in Äther gelöst, die ätherische Lösung getrocknet und auf ein kleines Volum eingedampft. Hieraus wird durch Zusatz niedrigsiedenden Petroläthers das Gemisch des α- und β-7-Oxy-epi-cholesterins ausgefällt. Durch mehrstündiges Kühlen mit Aceton und Kohlendioxyd wird die Ausfällung möglichst vollständig gemacht; die Diole bilden ein rein weißes, in Petroläther unlösliches Pulver. Ausbeute etwa 4 g.

4 g dieses Materials werden bei Zimmertemperatur mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach 1-tägigem Stehen werden das Pyridin und das Essigsäureanhydrid i. V. abdestilliert und der Rückstand in Benzin–Benzol gelöst. Die Lösung wird der Adsorption an Aluminiumoxyd unterworfen; beim fraktionierten Eluieren kommt das *α-7-Oxy-epi-cholesteryl-diacetat* vor dem *β*-Isomeren heraus.

α-7-Oxy-epi-cholesteryl-diacetat. In den ersten Fraktionen ist das *α*-Diacetat enthalten; es wird durch Abdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstands aus Methanol gewonnen. Ausbeute 1,8 g.

19,8 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +\ 0{,}2°$. $[\alpha]_D^{19} = +\ 20{,}2°$.

4,779 mg Subst.: 13,400 mg CO_2, 4,400 mg H_2O.

$C_{31}H_{50}O_4$ Ber. C 76,48 H 10,36 Gef. C 76,47 H 10,30.

α-Diol: 300 mg *α*-Diacetat werden mit 30 ccm 5-proc. methylalkoholischer Natronlauge in der Wärme verseift. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst und aus der ätherischen Lösung mit niedrig siedendem Petroläther ausgefällt. Es bildet dann amorphe weiße Flocken, die nach dem Trocknen und Verreiben zwischen 172—176° schmelzen; sie sind in Methanol leicht löslich, in Chloroform und Äther mäßig löslich, in Petroläther fast unlöslich.

23,6 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +\ 0{,}45°$ $[\alpha]_D^{18} = +\ 38{,}1°$.

4,919 mg Subst.: 14,460 mg CO_2, 5,010 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,53 H 11,52 Gef. C 80,17 H 11,40.

α-Dibenzoat: Dieser Ester wird aus dem *α*-Diol mit Pyridin und Benzoylchlorid in der Kälte dargestellt und aus Chloroform–Methanol umkrystallisiert. Er bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 154°, die in Chloroform leicht, in Methanol schwer löslich sind.

28,2 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +\ 1{,}32°$ $[\alpha]_D^{19} = +\ 93{,}7°$.

5,049 mg Subst.: 14,895 mg CO_2, 4,040 mg H_2O.

$C_{41}H_{54}O_4$ Ber. C 80,60 H 8,92 Gef. C 80,46 H 8,95.

β-7-Oxy-epi-cholesteryl-diacetat. Dieses isomere β-Diacetat wird nach dem α-Diacetat aus der Aluminiumoxydsäule eluiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Ausbeute 1,4 g. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 145°, es ist sehr leicht löslich in Chloroform und Äther und auch in Methanol leichter löslich als das α-Diacetat. Im Hochvakuum ist es bei 180° unzersetzt sublimierbar.

16,8 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +\ 0{,}59°$. $[\alpha]_D^{19} = +\ 70{,}2°$.

5,109 mg Subst.: 14,340 mg CO_2, 4,680 mg H_2O.

$C_{31}H_{50}O_4$ Ber. C 76,48 H 10,36 Gef. C 76,55 H 10,25.

Das durch Verseifen des Diacetats gebildete *β-Diol* krystallisiert aus wäßrigem Methanol in feinen langen Nadeln vom Schmelzp. 173°. Es ist leicht löslich in Methanol und Äther, fast unlöslich in niedrig siedendem Petroläther. Auch aus Äther–Petroläther läßt es sich umkrystallisieren.

22,1 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +\ 0{,}10°$. $[\alpha]_D^{18} = +\ 9{,}1°$.

5,173 mg Subst.: 15,240 mg CO_2, 5,220 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,53 H 11,52 Gef. C 80,35 H 11,29.

Das *β-Dibenzoat* bildet nach der Darstellung aus Pyridin und Benzoylchlorid ein farbloses Öl; durch Auflösen des Öls in heißem Methanol und Abkühlen der Lösung in Aceton-Kohlendioxyd erhält man ein feines weißes Pulver, das unscharf zwischen 70 und 80° zusammenschmilzt. Auch durch fraktionierte Adsorption an Aluminiumoxyd haben wir das β-Dibenzoat nicht in deutlichen Krystallen erhalten.

14,9 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +\ 0{,}08°$ $[\alpha]_D^{18} = +\ 10{,}7°$.

4,605 mg Subst.: 13,625 mg CO_2, 3,760 mg H_2O.

$C_{41}H_{54}O_4$ Ber. C 80,60 H 8,92 Gef. C 80,69 H 9,13.

Thermische Zersetzung des α-Dibenzoats.

Von den zahlreichen Versuchen sei der folgende herausgegriffen: 200 mg Dibenzoat werden in einer kleinen Retorte $1^1/_2$ Stunden auf 200° erhitzt. Bei 190° beginnt eine sehr langsame Sublimation der Benzoesäure; diese wird durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert. Vor

dem Sublimat sammelt sich im Retortenhals ein schwerer flüchtiges Öl, das bald zu langen Nadeln erstarrt; es schmilzt bei 66°, zeigt ein hohes Absorptionsmaximum bei 302 mμ (vgl. Fig. 3) und läßt sich als Cholestatrien identifizieren. Der Destillationsrückstand zeigt kein 7-Dehydro-cholesterin-Spektrum. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform–Methanol

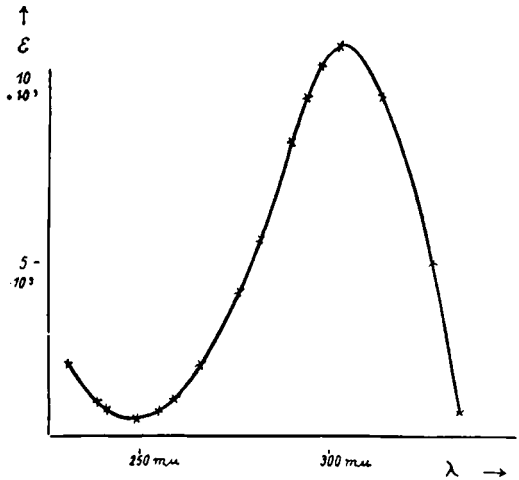


Fig. 3.
Cholestatrien, 0,002 % Lösung in Äther.

gelingt es, aus demselben unverändertes α-Dibenzoat vom Schmelzp. 154° zu bereiten.

Auch beim Erwärmen des α-Dibenzoats in siedendem Dimethylanilin oder Tetralin bekommt man Reaktionsprodukte, die kein 7-Dehydrocholesterin-Spektrum besitzen, — ein Beweis, daß die Umsetzung nicht in der gewünschten Weise vor sich gegangen ist.

Thermische Zersetzung des β-Dibenzoats: 7-Dehydro-epi-cholesterin.

Das β-Dibenzoat wird in Portionen von je 50 mg in einer Retorte i. Hochv. auf 195° erhitzt; nach $3^1/_2$ Stunden ist alles überdestilliert, die Benzoesäure befindet sich in der gekühlten Vorlage, das gesuchte 7-Dehydro-epi-cholesterylbenzoat haftet als zähes Öl im Retortenhals (Ausbeute 30 mg),

im Ansatzrohr finden sich wenige Milligramm Cholesta-trien. Das zähe Öl wird mit reinem Äther aus dem Retortenhals herausgelöst und nach dem Abdampfen des Äthers aus reinem Methanol umkrystallisiert[1]). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man feine Nadeln vom Schmelzp. 118—119°. Ausbeute 14 mg.

Auch durch Erhitzen des β-Dibenzoats in siedendem Dimethylanalin läßt sich das gesuchte Mono-benzoat erhalten, doch ist es etwas schwieriger, ein farbloses Produkt zu gewinnen.

9,9 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = +\ 0{,}24^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +\ 48{,}5^\circ.$$

4,373 mg Subst.: 13,365 mg CO_2, 3,840 mg H_2O.

$C_{34}H_{48}O_2$ Ber. C 83,55 H 9,90 Gef. C 83,35 H 9,85.

Das *Spektrum* des 7-Dehydro-epi-cholesteryl-benzoats, das auf Fig. 4 wiedergegeben ist, stimmt mit demjenigen des Ergosteryl-benzoats überein.

7-Dehydro-epi-cholesterin.

Das Mono-benzoat wird durch 1-stündiges Erwärmen mit 5-proc. methylalkoholischer Natronlauge verseift und das Verseifungsprodukt in der üblichen Weise isoliert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man es in feinen Nadeln vom Schmelzp. 124—126°. Der Schmelzpunkt ist infolge des Gehaltes an Krystallwasser nicht sehr scharf. Das 7-Dehydro-epi-cholesterin fällt nicht mit Digitonin; sein Spektrum, das auf Fig. 5 wiedergegeben ist, stimmt mit demjenigen des 7-Dehydro-cholesterins überein; die Ebene des polarisierten Lichtes dreht es nach links.

8,8 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = -\ 0{,}31^\circ, \quad [\alpha]_D^{20} = -\ 70{,}5^\circ.$$

Zur weiteren Charakterisierung des Epi-alkohols haben wir noch sein *Acetyl*derivat mittels Pyridin und Essigsäureanhydrid bereitet.

[1]) Sehr vorteilhaft ist es, wenn man einige Impfkrystalle zur Verfügung hat; man kann sie sich das erstemal dadurch verschaffen, daß man das ölige Rohprodukt an Aluminiumoxyd adsorbiert und fraktioniert eluiert.

Dieses bildet, aus Methanol umkrystallisiert, schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 114—115°.

1,72 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = -0{,}03°, \quad [\alpha]_D^{20} = -35°.$$

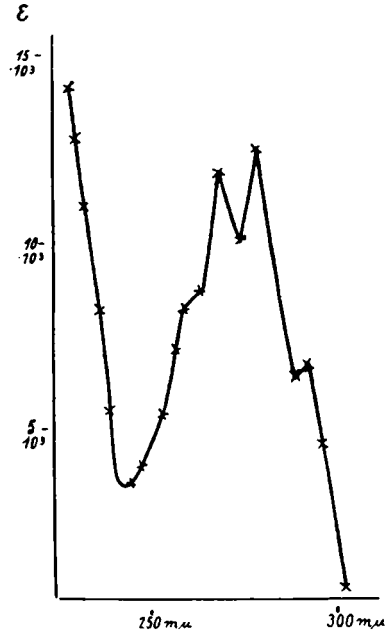


Fig. 4.

7-Dehydro-epi-cholesterylbenzoat, 0,02 % Lösung in Äther.

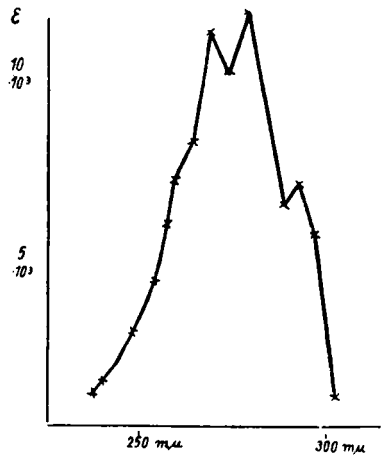


Fig. 5.

epi-7-Dehydro-cholesterin, 0,02 % Lösung in Äther, $\varepsilon_{280\ m\mu} = 11500$.

Vergleich des Abbaus von Ergosterin und 7-Dehydro-epi-cholesterin durch ultraviolettes Licht (vgl. Fig. 6).

Ergosterin und 7-Dehydro-epi-cholesterin werden in 0,02-proc. ätherischer Lösung unter genau den gleichen Bedingungen in einer Quarzküvette mit Quecksilberlicht bestrahlt. Abstand der Küvette von der Lampe 5 cm. Nach 30 und 60 Sekunden, sowie nach 3 Minuten und 6 Minuten Bestrahlungszeit werden von beiden Lösungen die Absorptionsspektren gemessen; die völlige Übereinstimmung der

Spektren zeigt, daß der Abbau in beiden Fällen in gleicher Weise und gleich schnell erfolgt. So zeigt das 30 Sekunden

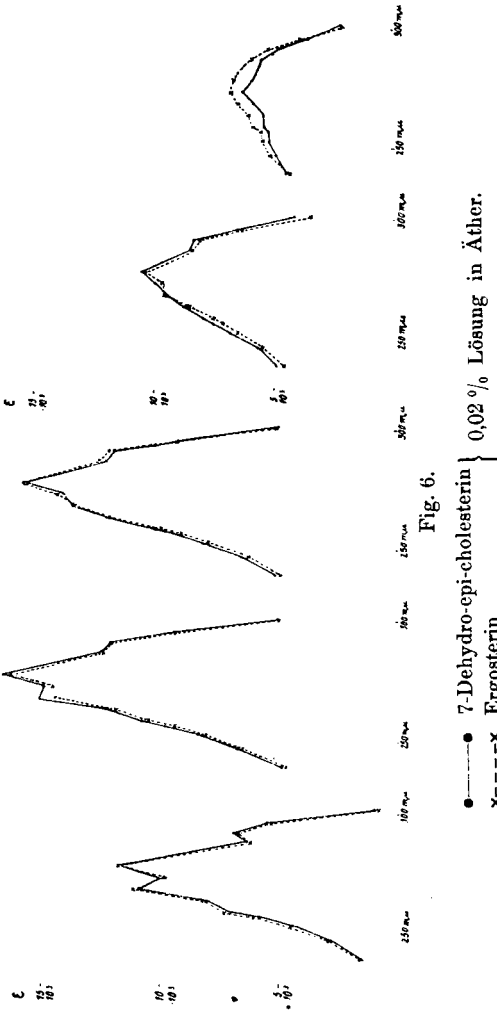


Fig. 6.

bestrahlte 7-Dehydro-epi-cholesterin genau wie das 30 Sek. bestrahlte Ergosterin das sehr charakteristische Tachysterin-Spektrum.

Das mit dem Magnesium-Funken bestrahlte 7-Dehydro-epi-cholesterin ist in den Laboratorien der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld und der Chemischen Fabrik E. Merck-Darmstadt auf antirachitische Wirksamkeit geprüft worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß es an der Ratte etwa $^1/_{10}$ der Wirksamkeit besitzt wie ein unter denselben Bedingungen bestrahltes 7-Dehydro-cholesterin. Eine genaue Angabe kann erst gemacht werden, wenn es gelingt, das Vitamin D aus dem Epi-alkohol in reinem Zustande zu gewinnen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld*, und der *Chemischen Fabrik E. Merck* danken wir vielmals für die uns gewährte Unterstützung.

Über das Dehydro-cholestenon und seine Hydrierung mit Aluminium-iso-propylat;

von *A. Windaus* und *O. Kaufmann.*

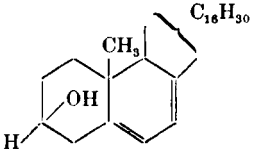
Mit 1 Figur im Text.

Bei unseren Versuchen zur Darstellung des *Epi-ergosterins* haben wir im Anschluß an eine Veröffentlichung von Marker und Mitarbeitern[1]) die Hydrierung des Ergosterons mit Aluminium-iso-propylat untersucht. Hierbei entstehen *Allo-ergosterin* und *Epi-allo-ergosterin* und durch eine weitere Umwandlung auch *Ergosterin* und *Epi-ergosterin.* Die Menge des gebildeten Epi-ergosterins ist indessen so gering, daß es uns nicht gelungen ist, es in reinem Zustande darzustellen[2]).

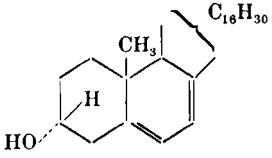
Um zu prüfen, ob sich das *7-Dehydro-epi-cholesterin* (II) auf dem entsprechenden Wege als besser zugänglich erweisen würde, haben wir *7-Dehydro-cholesterin* (I) nach der Methode von Oppenauer[3]) dehydriert und das gebildete *Dehydro-*

[1]) Am. Soc. **59**, 1840 (1937).
[2]) Windaus u. Buchholz, B. **71**, 576 (1938); **72**, 597 (1939).
[3]) R. **56**, 137 (1937).

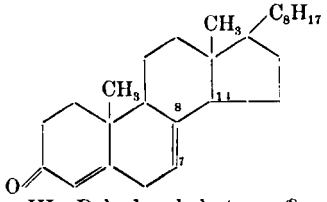
cholestenon[1]) (III) mit Aluminium-iso-propylat hydriert. Hierber erhält man *Allo-dehydro-cholesterin* (IV) und *Allo-dehydro-epi-cholesterin* (V), die wir in reinem Zustande dargestellt



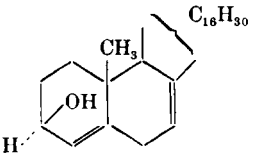
I 7-Dehydro-cholesterin



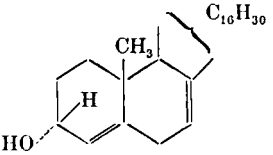
II 7-Dehydro-epi-cholesterin



III Dehydro-cholestenon (?)



IV Allo-dehydro-cholesterin (?)



V Allo-dehydro-epi-cholesterin (?)

haben, außerdem durch weitere Umwandlung *7-Dehydro-cholesterin* und *7-Dehydro-epi-cholesterin*; aber auch hier ist die Ausbeute an 7-Dehydro-epi-cholesterin so gering, daß die Reindarstellung dieses Stoffes nicht gelungen ist[2]). 7-Dehydro-cholesterin und Allo-dehydro-cholesterin sind durch Digitonin fällbar, 7-Dehydro-epi-cholesterin und Allo-dehydro-epi-cholesterin sind nicht fällbar. Da die Allo-derivate im Gegensatz zu den isomeren 7-Dehydro-cholesterinen im Ultraviolett über 220 mμ nicht absorbieren, läßt sich der Gehalt an

[1]) Es ist möglich, daß die zweite Doppelbindung des Dehydro-cholestenons nicht zwischen C_7 und C_8, sondern zwischen C_8 und C_{14} gelegen ist.

[2]) Inzwischen ist es Windaus und Naggatz (vgl. die vorstehende Arbeit) gelungen, das 7-Dehydro-epi-cholesterin auf einem anderen Wege zu bereiten.

7-Dehydro-cholesterin im fällbaren Anteil und der Gehalt an 7-Dehydro-epi-cholesterin im nicht fällbaren Anteil auf absorptionsspektrometrischem Wege feststellen und so die *Zusammensetzung* des gesamten Hydrierungsproduktes aus Dehydro-cholestenon ermitteln. Erwähnenswert ist es noch, daß sich für die Trennung des Allo-dehydro-cholesterins von 7-Dehydro-cholesterin die Adsorption an Kieselsäure weit besser bewährt hat als die an Aluminiumoxyd.

Beschreibung der Versuche.

Dehydro-cholestenon (III).

10 g reines 7-Dehydro-cholesterin werden mit 300 ccm trocknem Benzol und 20 g tertiärem Aluminium-butylat versetzt; hierzu gibt man 120 g trocknes Aceton und kocht die Lösung 10 Stunden am Rückflußkühler. Nach dieser Zeit wird das Aluminium-butylat mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Benzollösung mit Wasser gründlich gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem vollständigen Abdampfen des Benzols i. V. hinterbleibt ein braungelbes Öl, daß dem Spektrum nach etwa 90-proc. Dehydro-cholestenon enthält. Nach einigen Stunden bilden sich in dem Öl Krystalle, die sich im Laufe einiger Tage sehr vermehren. Die Isolierung der Krystalle aus dem Öl ist etwas schwierig, sie gelingt auf folgende Weise: das im Kolben befindliche Material wird auf -80^0 abgekühlt, mit auf -80^0 abgekühltem, niedrig siedendem Petroläther versetzt und einige Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen. Das Öl löst sich langsam auf, die Krystalle bleiben zurück; die überstehende Lösung wird abgehebert und der Rückstand noch mehrmals bei -80^0 mit Petroläther gewaschen, bis die Krystalle weiß geworden sind. Nach dieser Reinigung können sie dann aus Methanol umkrystallisiert werden; sie bilden feine Nadeln mit dem Schmelzp. 88^0.

5,006 mg Subst.: 15,530 mg CO_2, 4,970 mg H_2O.

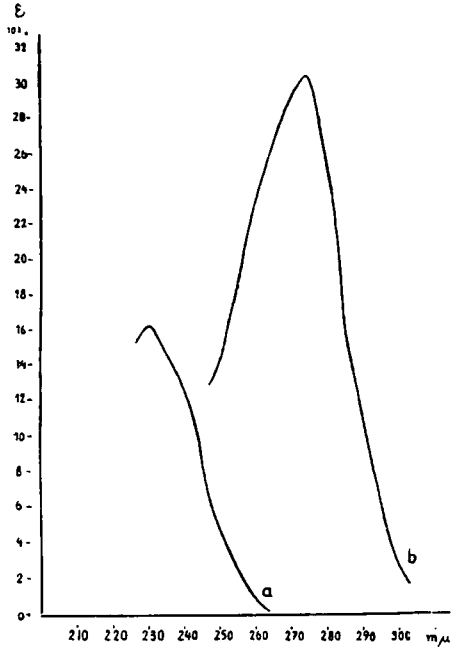
$C_{27}H_{42}O$ Ber. C 84,82 H 11,00 Gef. C 84,61 H 11,11.

21,2 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$\alpha = +0{,}36^0$; $[\alpha]_D^{17} = +34^0$.

Das in der üblichen Weise leicht darstellbare *Semicarbazon* wird aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert; es krystallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 240° (Zers.).

Die auf der Figur wiedergegebenen Spektren passen auf ein α,β-ungesättigtes Keton und dessen Semicarbazon.



a Dehydro-cholestenon, gem. in Äther,
b Dehydro-cholestenon-semicarbazon, gem. in Chloroform.

3,868 mg Subst.: 10,850 mg CO_2, 3,580 mg H_2O. — 3,103 mg Subst.: 0,263 ccm N_2 (21,5°, 754 mm).

$C_{28}H_{45}ON_3$	Ber.	C 76,54	H 10,25	N 9,57
	Gef.	„ 76,50	„ 10,36	„ 9,75.

Hydrierung des Dehydro-cholestenons mit Aluminium-iso-propylat.

Eine Lösung von 1,6 g Keton und 1,5 g Aluminium-iso-propylat in 50 ccm trocknem Iso-propylalkohol wird 9 Stunden zum Sieden erhitzt, in der Weise, daß innerhalb dieser

Zeit etwa 25 ccm langsam abdestillieren; nach dem Erkalten wird die Lösung mit 25 ccm 8-proc. methylalkoholischer Kalilauge versetzt, eine halbe Stunde stehen gelassen und dann in das doppelte Volumen Wasser gegossen. Der gebildete amorphe Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther aufgenommen; die ätherische Lösung wird mit Wasser ausgewaschen und dann eingedampft. Es hinterbleibt ein fester, gelblicher Rückstand, der nach seinem Spektrum 16 Proc. *7-Dehydro-cholesterin* und *7-Dehydro-epi-cholesterin* enthält. Etwa 50 Proc. des Materials sind mit Digitonin fällbar; im nicht fällbaren Anteil sind 2,5 Proc. 7-Dehydro-epi-cholesterin. Bei der Hydrierung des Dehydro-cholestenons entstehen also unter den angewandten Bedingungen 48,75 Proc. Allo-dehydro-epi-cholesterin, 35,25 Proc. Allo-dehydro-cholesterin, 14,75 Proc. 7-Dehydro-cholesterin und 1,25 Proc. 7-Dehydro-epi-cholesterin.

Allo-dehydro-cholesterin (IV).

1,6 g dieses Rückstandes werden in alkoholischer Lösung mit überschüssiger Digitoninlösung versetzt; das Gewicht des ausgefällten Digitonids beträgt 3,2 g. Über das mit Digitonin nicht fällbare Material wird weiter unten unter „Allo-dehydro-epi-cholesterin" berichtet. Das Digitonid wird mit Pyridin-Äther zerlegt. Das hierbei erhaltene Gemisch von *7-Dehydro-cholesterin* und *Allo-dehydro-cholesterin* läßt sich in benzolischer Lösung durch Adsorption an Kieselsäure und fraktionierte Elution trennen. In den ersten Fraktionen findet sich fast reines Allo-dehydro-cholesterin, in den weiteren Fraktionen nimmt der Gehalt an 7-Dehydro-cholesterin, das etwas schwerer eluierbar ist, allmählich zu. Durch Eindampfen der ersten Fraktion und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methanol erhält man ein von 7-Dehydro-cholesterin freies *Allo-dehydro-cholesterin*. Es krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 115—116°.

10,0 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = +\,0{,}05^\circ; \quad [\alpha]_D^{22} = +\,10^\circ.$$

Der freie Alkohol enthält Krystallwasser, das schwer vollständig zu entfernen ist. Die Analyse gibt daher meist

zu niedrige Kohlenstoffwerte; die Ester liefern richtige Analysenzahlen.

Acetat. Das in der üblichen Weise mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bereitete Acetylderivat stellt zunächst ein farbloses Öl dar; beim Verreiben mit wenig Methanol krystallisiert es allmählich; nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol erhält man feine Nadeln, die bei 109° schmelzen.

8,2 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = -0{,}23°; \quad [\alpha]_D^{20} = -56°.$$

5,242 mg Subst.: 15,715 mg CO_2, 5,070 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_2$ Ber. C 81,69 H 10,80 Gef. C 81,76 H 10,82.

Dinitro-benzoat. 50 mg Allo-dehydro-cholesterin werden mit m-Dinitrobenzoylchlorid und Pyridin 36 Stunden stehen gelassen. Schon bei vorsichtigem Zusatz von Wasser beginnt der Ester auszukrystallisieren; nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol erhält man schöne Nadeln, die bei 154° schmelzen; bei etwas erhöhter Temperatur erstarrt die Schmelze wieder und schmilzt dann unscharf zwischen 180 und 185°. Der Ursache dieser Erscheinung sind wir noch nicht nachgegangen.

8,4 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = -0{,}33°, \quad [\alpha]_D^{22} = -78{,}5°.$$

4,253 mg Subst.: 10,940 mg CO_2, 3,070 mg H_2O. — 3,129 mg Subst.: 0,138 ccm N_2 (25°, 753 mm).

$C_{34}H_{46}O_6N_2$	Ber.	C 70,59	H 7,96	N 4,84
	Gef.	„ 70,15	„ 8,08	„ 5,01

Allo-dehydro-epi-cholesterin (V).

Das Filtrat des Digitonin-Niederschlags wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand gründlich mit Äther oder Petroläther extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft und das hinterbleibende Öl (0,70 g) in benzolischer Lösung an Kieselsäure adsorbiert und fraktioniert eluiert. In den ersten Fraktionen ist, wie die absorptionsspektrometrische Untersuchung zeigt, kein 7-Dehydro-epi-cholesterin vorhanden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus den ersten Fraktionen mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und liefert dann reines Allo-dehydro-epi-cholesterin vom Schmelzp. 93—94°.

11 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = +0{,}44°; \quad [\alpha]_D^{21} = +80°.$$

Das wie üblich dargestellte *Acetat* kommt aus Methanol in großen dünnen Platten vom Schmelzp. 96°.

5,017 mg Subst.: 14,995 mg CO_2, 4,950 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_2$ Ber. C 81,69 H 10,80 Gef. C 81,52 H 11,04.

9,5 mg Subst.: 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = +0{,}6°; \quad [\alpha]_D^{20} = +126{,}3°.$$

Das wie üblich bereitete *m-Dinitro-benzoat* zeigt wie dasjenige des Allo-dehydro-cholesterins einen doppelten Schmelzpunkt; beim langsamen Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen schmilzt es scharf bei 150°, erstarrt dann wieder und schmilzt dann erneut aber unscharf zwischen 180 und 185°.

5,368 mg Subst.: 13,890 mg CO_2, 3,890 mg H_2O. — 3,222 mg Subst.: 0,137 ccm N_2 (22,5°, 760 mm).

$C_{34}H_{46}O_6N_2$ Ber. C 70,59 H 7,96 N 4,84
Gef. „ 70,57 „ 8,11 „ 4,91.

9,4 mg Subst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm,

$$\alpha = +0{,}75°; \quad [\alpha]_D^{22} = +159°.$$

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Elberfeld*, und der *Chemischen Fabrik E. Merck* danken wir vielmals für die uns gewährte Unterstützung.

Über γ-Formyl-pyrroporphyrin[1];

von *Hans Fischer* und *Eberhard Stier*[2].

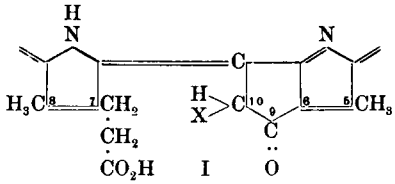
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 26. September 1939.)

Für die Synthese des Chlorophylls steht das Problem der Synthese des Phäoporphyrin a_5 (Ia) im Vordergrund. Nachdem für Phylloerythrin (Ib)

[1]) 93. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 92. Mitteilung A. **541**, 196 (1939).

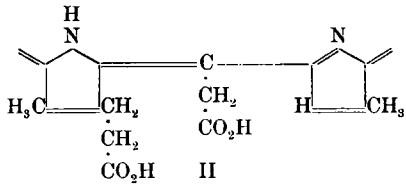
[2]) Dissert. Eberhard Stier, Techn. Hochschule, München 1939.



I

zahlreiche Synthesen durchgeführt sind, wäre es das Nächstliegende, hier in 10-Stellung den Carbmethoxyrest zur Einführung zu bringen, wobei ebensogut Pyrophäophorbid als Ausgangsmaterial dienen könnte. Dabei wäre unter günstigen Umständen die Bildung von Phäophorbid zu erwarten. Leider sind alle Versuche nach diesen Richtungen hin fehlgeschlagen.

Vom Iso-chloroporphyrin e_4 (II)

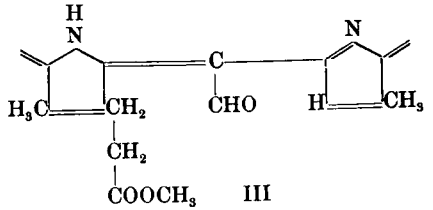


II

aus wurde von H. Fischer und H. Kellermann[1]) die Teilsynthese des Phäoporphyrin a_5 durchgeführt und anläßlich dieser Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß das Problem der Synthese des Phäoporphyrin a_5 nunmehr zurückgeführt ist auf die Einführung des Carbmethoxyrestes in die γ-Methylgruppe des Phylloporphyrins, also auf die Synthese des Isochloroporphyrin e_4 (II) [[1]), S. 27].

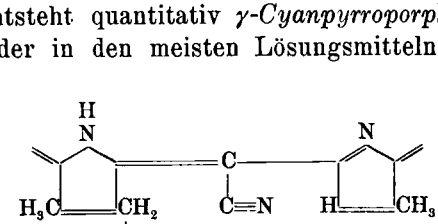
Von diesem Gesichtspunkt aus wurde zunächst versucht, in die γ-Methylgruppe des Phylloporphyrins die Carboxylgruppe einzuführen, sei es direkt, sei es indirekt. Die Versuche führten bisher nicht zum Ziel. Daraufhin wurde die Oxydation der γ-Methylgruppe zum Formylrest angegangen und nach anfänglichen Mißerfolgen gelangte man so zum *γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester.*

[1]) A. **524**, 25 (1936).



III

Das Porphyrin krystallisiert in langen, büschelförmigen Nadeln aus und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem durch Jodwasserstoffisomerisation des γ-Formylpyrrochlorins[1]) von H. Fischer und M. Strell erhaltenen analytischen Material[2]). Spektroskopisch zeigt γ-Formylpyrroporphyrin den Typ des Chloroporphyrin e_5-dimethylesters [γ-Formyl-rhodoporphyrin-dimethylester[3])] und des Mesorhodins[4]), von seinem Isomeren, dem 6-Formyl-pyrroporphyrin[5]) zeigt es jedoch völlig abweichende spektroskopische Eigenschaften. Die γ-Formylgruppe wurde durch Oximbildung nachgewiesen. Das Oxim zeigt ein unscharfes Spektrum vom Phyllotyp, das gegenüber dem von Phylloporphyrin etwas nach Blau verschoben ist. Durch Kochen des Oxims mit wasserfreiem Natriumacetat in Essigsäureanhydrid entsteht quantitativ *γ-Cyanpyrroporphyrin-methylester* (IV), der in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist.



IV

[1]) H. Fischer u. K. Kahr, A. **531**, 242 (1937),

[2]) Unveröffentlicht.

[3]) H. Fischer u. O. Moldenhauer, A. **478**, 73 (1930).

[4]) H. Fischer, A. Treibs u. H. Helberger A. **466**, 243 (1928); H. Fischer u. J. Ebersberger A. **509**, 19 (1934); H. Fischer u. C. G. Schröder A. **537**, 250 (1939).

[5]) H. Fischer u. A. Schwarz A. **512**, 246 (1934).

Das Spektrum ist gegen das von Phylloporphyrin nach Rot verschoben, besonders auffällig ist die große Intensität der ersten Bande. Mehrere Versuche, die Cyangruppe zu verseifen, sind ohne Erfolg geblieben. Sobald genügend Material zur Verfügung steht, soll die Verseifung mit starkem Alkali versucht werden. Es müßte dann die mit Rhodoporphyrin isomere Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure entstehen.

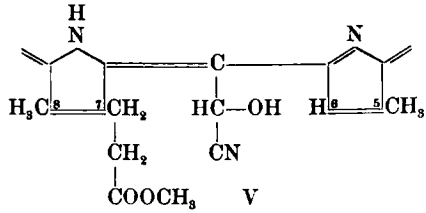
Phylloporphyrin geht beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 200° im Bombenrohr in Pyrroporphyrin über[1]). Bisher ist es nicht gelungen, eine Zwischenstufe zu isolieren, die Aufschluß gibt, in welcher Weise die Entfernung der γ-Methylgruppe erfolgt. Erhitzt man nun Formyl-pyrroporphyrin $^1/_2$ Stunde mit 30-proc. methylalkoholischem Kali, so entsteht quantitativ Pyrroporphyrin.

Unterbricht man die Reaktion nach 10 Minuten, so ist ein Porphyrin durch Fraktionieren mit 0,8-proc. Salzsäure isolierbar, das Pyrrotyp zeigt und gegen Pyrroporphyrin nach Rot verschoben ist. Vermutlich handelt es sich um die oben erwähnte Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure, die inzwischen von Herrn Dipl.-Ing. W. Kanngießer auf dem Wege der direkten Oxydation erhalten wurde.

Nunmehr wurde versucht, den Formylrest zur Oxymethylgruppe zu reduzieren. Dies gelang durch katalytische Hydrierung des Zinkkomplexsalzes[2]) mit Platinoxyd in Dioxan. Die Hydrierung erfolgte fast quantitativ zum γ-Oxymethyl-pyrroporphyrin. Lösungsfarbe und Spektrum weisen Phyllotyp auf. Die 3. und 4. Bande ist deutlich nach Blau verschoben. In Anlehnung an die bei der Überführung von Pyrroporphyrin in Mesoporphyrin gemachten Erfahrungen soll im γ-Oxymethyl-pyrroporphyrin die γ-Brommethylgruppe erzeugt werden, deren Umsetzung mit Kaliummalonester, Verseifung und Decarboxylierung die noch unbekannte γ-Propionsäure ergeben müssen[3]). Seine Umsetzung mit Kaliumcyanid oder Cuprocyanid in Chinolin wäre für die Synthese des Phäoporphyrin a_5 von besonderer Wichtigkeit.

Vor allem wurde nunmehr versucht, Blausäure an den Formylrest anzulagern. Durch 24-stündiges Stehenlassen des Porphyrins mit wasserfreier Blausäure in reinem Pyridin unter Zusatz von Natriumcarbonat konnte in der Tat in guter Ausbeute *γ-Formyl-cyanhydrin-pyrroporphyrin-methylester* (V) erhalten werden:

[1]) A. Treibs u. E. Wiedemann, A. **466**, 285 (1928).
[2]) Dargestellt von Herrn Dipl.-Ing. W. Kanngießer.
[3]) H. Fischer u. H. J. Riedl, A. **486**, 178 (1931).



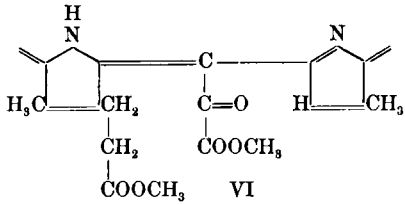
V

Auch hier zeigt das Spektrum wie beim entsprechenden Oxim Phyllotyp. Es ist gegen Phylloporphyrin nach Rot verschoben, die erste Absorptionsbande ist etwas verstärkt. Die Blausäure ist sehr locker gebunden. Bereits beim Durchschütteln der Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge, beim schwachen Erwärmen in Aceton, Methanol, Pyridin oder Dioxan erfolgt vollständige Blausäureabspaltung, selbst beim festen Körper ist nach mehrwöchigem Lagern ein Teil des Ausgangsmaterials zurückgebildet. Das Cyanhydrin des 6-Formyl-pyrroporphyrins ist bedeutend stabiler. Es läßt sich in Chloroform mit Natronlauge ausschütteln und mit Aceton extrahieren[1]). Dagegen sind die Blausäureanlagerungsprodukte in der Chlorophyll b-Reihe durch ähnliche Instabilität ausgezeichnet.

Diese Labilität des Blausäureanlagerungsproduktes war für die weitere Gewinnung der Glykolsäure außerordentlich hemmend. Nach zahlreichen Versuchen gelang es schließlich durch Einwirkung von gesättigtem, methylalkoholischem Chlorwasserstoff die Verseifung zu erzwingen. Es entstand jedoch ein kompliziertes Porphyringemisch, aus dem die γ-Glykolsäure in völlig reinem Zustand noch nicht erhalten werden konnte. Deshalb wurde versucht, sie auf analytischem Wege aus Iso-chloroporphyrin e_4 durch Oxydation zu erhalten, da nach Kenntnis ihrer Eigenschaften die Aussicht ihrer Reindarstellung auf synthetischem Wege bedeutend günstiger liegen mußte. Iso-chloroporphyrin e_4 (II) (Pyrroporphyrin-γ-essigsäure) wurde, wie vorher bei Phylloporphyrin beschrieben, mit Jod-Natriumacetat in Eisessig oxydiert. Die Oxydation war nach $2^1/_2$ Stunden beendet, lief jedoch

[1]) H. Fischer u. L. Beer, H. **244**, 40 (1936).

sofort bis zur Ketonsäure, und es konnte *Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure-dimethylester* (VI) isoliert werden:



VI

Chloroporphyrin e_4 wird bereits innerhalb 10 Minuten unter den gleichen Bedingungen quantitativ zu Chloroporphyrin e_5 oxydiert. Es hat also die Carboxylgruppe in 6-Stellung auf die Methylgruppe in γ-Stellung einen stärker aktivierenden Einfluß als die Carboxylgruppe im Essigsäurerest beim Iso-chloroporphyrin e_4.

Das Glyoxylsäureporphyrin ist charakterisiert durch ein gegenüber Iso-chloroporphyrin e_4 und Phylloporphyrin zusammengerücktes, unscharfes, nicht verschobenes Spektrum und die Extraktionszahl 5. Oximbildung gelingt nicht.

Nunmehr wurde die Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure der Reduktion unterworfen und zwar zunächst der katalytischen. Es wurde versucht, die Reduktion in Ameisensäure mit Palladium vorzunehmen, wie sie schon in der Chlorophyll b-Reihe[1]) und beim Spirographis-porphyrin[2]) mit Erfolg durchgeführt wurde. Bei den Oxoporphyrinen, die einen Acetylrest tragen, ist die Anwendung dieser Reduktionsmethode bisher negativ verlaufen, während Phäoporphyrin a_5 in 9-Oxy-desoxophäoporphyrin a_5 übergeht[3]). γ-ständige Carbonylgruppen sind bisher noch nicht auf katalytischem Wege reduziert worden und die Vorversuche mit γ-Formyl-pyrroporphyrin zeigten, daß neben viel zerstörtem Material nur sehr wenig Porphyrin mit Phyllospektrum isoliert werden konnte. Deshalb wurde die Reduktion bei 60—65° durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Ameisensäurelösung in einem Rundkolben mit

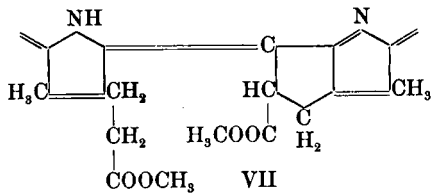
[1]) H. Fischer u. St. Breitner, A. **511**, 198 (1934); H. Fischer und J. Grassl, A. **517**, 18 (1935)

[2]) H. Fischer u. C. v. Seemann, H. **242**, 150 (1936).

[3]) H. Fischer u. J. Hasenkamp, A. **5 5**, 161 (1935).

Palladium versetzt und ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Dieses Verfahren hat sich besser bewährt als die Hydrierung in der heizbaren Schüttelente. Es konnte ein Porphyrin vom Schmelzpunkt 232° isoliert werden, das sich in allen Eigenschaften mit *Phylloporphyrin* identisch erwies.

Zur weiteren Überprüfung der Reduktionsmethode wurde Phäoporphyrin a_5-dimethylester herangezogen, der in 23-proc. Ausbeute *Desoxophäoporphyrin a_5-dimethylester* (VII) ergab.



VII

Das Spektrum ist gegenüber dem von Desoxophyllerythrin schwach nach Rot verschoben. Es tritt auch hier eine totale Reduktion der Carbonyl- zur Methylengruppe ein, während die Hydrierung in kalter Ameisensäure nur bis zum sekundären Alkohol geht und 9-Oxy-desoxophäoporphyrin a_5 liefert. Desoxophäoporphyrin a_5 war schon früher bei der katalytischen Hydrierung von Äthylchlorophyllid spektroskopisch nachgewiesen worden[1]). Ferner wurde *10-Acetoxy-phäoporphyrin* a_5 hydriert. Die Reduktion in Ameisensäure bei 60 bis 65° ergab ein Porphyrin, das nach dem spektroskopischen Befund *10-Acetoxy-desoxophäoporphyrin* a_5 ist. Das Spektrum ist scharf ausgebildet und durch seine Verbreiterung nach beiden Seiten von Desoxophäoporphyrin a_5 stark unterschieden. Bei der Hydrierung in kalter Ameisensäure wurde — wenigstens nach der spektroskopischen Beobachtung — nur die Ketogruppe in 9 zur sekundären Alkoholgruppe reduziert. Es entstand 9-Oxy-desoxo-10-acetoxy-phäoporphyrin a_5.

Nunmehr wurde die Reduktion der Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure in Angriff genommen. Das beste Resultat wurde erzielt bei der Verwendung des Zinkkomplexsalzes, eine Methode, die sich auch bereits bei der oben beschriebenen

[1]) H. Fischer u. S. Goebel, A. **524**, 278 (1936).

Gewinnung des γ-Oxymethyl-pyrroporphyrins bewährt hatte. Auch die direkte Reduktion des freien Ketonsäurerestes mit Hilfe von Ameisensäure und Palladium-Bariumsulfat gelang. Die Glykolsäure wurde in schön krystallisiertem Zustand gewonnen und gab auch bei der Analyse die richtigen Zahlen. Spektroskopisch ist sie bis auf Intensitätsunterschiede identisch mit Phylloporphyrin.

Es war auch denkbar, von der Glykolsäure aus durch Anfügen des Formylrestes in 6-Stellung ringsynthetisch 9,10-Dioxy-desoxo-phäoporphyrin a_5 zu erhalten analog der Teilsynthese von Phäoporphyrin a_5 [1]) und dies war mit ein Grund, weshalb die eben beschriebenen Versuche der Reduktion des 10-Acetoxy-phäoporphyrin a_5 durchgeführt wurden, um die Eigenschaften der zu erwartenden Körper zu kennen.

Auf Grund der spektroskopischen Befunde scheint die Synthese des 9-Oxy-desoxo-10-oxy-phäoporphyrin a_5 auf diesem Wege tatsächlich gelungen zu sein. Leider war es jedoch zur Zeit nicht möglich, die Versuche bis zur Gewinnung der krystallisierten Körper durchzuführen, ebenso muß auch noch die Pyrroporphyrin-γ-glykolsäure auf synthetischem Wege in reinem Zustand gewonnen werden.

Versuche.

γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester (III).

500 mg Phylloporphyrin-methylester werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 150 ccm wasserfreiem Eisessig heiß gelöst und mit einer Lösung von 3 g Natriumacetat in 100 ccm Eisessig versetzt. Dann wird 1 g Jod zugegeben und durch kräftiges Schütteln zur vollständigen Lösung gebracht. Man erhitzt das Gemisch 7 Stunden auf dem siedendem Wasserbad unter häufigem Umschütteln. Danach wird der Verlauf der Reaktion spektroskopisch kontrolliert. Wenn sie annähernd beendet ist (verschwommenes Spektrum), überführt man je 2 Ansätze in 5 Liter Äther und entfernt

[1]) H. Fischer u. H. Kellermann, A. **524**, 25 (1936); H. Fischer und H. Kellermann, A. **519**, 22 (1935); H. Fischer u. O. Laubereau, A. **535**, 23 (1938).

den Eisessig durch Waschen mit Wasser und 2n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Nach Neutralwaschen wird das Jod durch Ausschütteln mit Thiosulfat beseitigt, der Äther mit Wasser gewaschen und mit 0,8-proc. Salzsäure so lange fraktioniert, bis eine in Äther gebrachte Probe das reine Spektrum des γ-Formyl-pyrroporphyrins zeigt. Mit 3,5-proc. HCl wird der reine Formylkörper entzogen und in 4 Liter frischen Äther übergeführt. Sobald die Salzsäureauszüge grün gefärbt erscheinen und die Farbe des Restäthers gelbstichig wird, beendet man das Fraktionieren. Nach dem Neutralwaschen wird 5 Minuten mit Diazomethan nachverestert. Dann wird mit 0,5-proc. HCl überschüssiges Diazomethan zerstört. Der Äther wird neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausbeute 280—300 mg.

Zur Analyse wird einmal aus Chloroform–Methanol und zweimal aus Pyridin–Methanol umkrystallisiert. Lange, verfilzte, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 244°. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material liegt bei 244°.

4,353, 4,470 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 11,835, 12,080 mg CO_2, 2,640, 2,650 mg H_2O. — 3,481 mg Subst.: 0,348 ccm N_2 (23°, 718 mm). — 4,675 mg Subst.: 2,175 mg AgJ.

	$C_{33}H_{36}O_3N_4$ (536,3)			
Ber.	C 73,84	H 6,77	N 10,45	OCH_3 5,78
Gef.	„ 74,15, 73,70	„ 6,78, 6,63	„ 10,89	„ 6,15.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{660{,}4—645{,}9}_{653{,}2}$; II. 590,3 (schwach); III. $\underbrace{563{,}8—538{,}9}_{551{,}4}$;

IV. $\underbrace{523{,}2—495{,}2}_{507{,}5}$; End-Abs. 455.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Kupferkomplexsalz. Die Darstellung erfolgt durch Versetzen der Chloroformlösung mit Kupferacetat in Eisessig. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin-Eisessig erhält man das Kupfersalz in verfilzten, zu runden Büscheln verwachsenen Nadeln vom Schmelzp. 203°.

4,200 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,170 mg CO_2, 2,112 mg H_2O. — 4,200 mg Subst.: 0,530 mg CuO. — 4,218 mg Subst.: 0,372 ccm N_2 (24°, 716 mm).

$C_{33}H_{34}O_3N_4Cu$ (597,9)	Ber.	C 66,23	H 5,74	N 9,37	Cu 13,32
	Gef.	„ 66,04	„ 5,63	„ 9,55	„ 10,08.

Die Substanz sublimiert im Rohr und ergibt deshalb bei der CuO-Bestimmung zu niedrige Werte.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 620,2—562,8; 591,8 (gemessen) II. 543,8—523,6; 534,7 End-Abs. 449.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II. Sehr unscharfes Spektrum.

Oxim. 150 mg Formylkörper werden in 10 ccm reinem Pyridin in bekannter Weise in das Oxim übergeführt. Die heiß filtrierte Lösung versetzt man mit siedendem Methanol. Nach 24 Stunden ist das Oxim auskrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin–Methanol schmilzt es bei 277°. Rotbraun durchscheinende Prismen neben lanzettförmigen Krystallnadeln mit rotviolettem Oberflächenglanz.

4,806 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 12,580 mg CO_2, 2,849 mg H_2O. — 4,953 mg Subst.: 0,580 ccm N_2 (22°, 720 mm).

$C_{33}H_{37}O_8N_5$ (551,3) Ber. C 71,83 H 6,76 N 12,70
Gef. „ 71,39 „ 6,63 „ 12,84.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 631,4—624,6 ... 616,8; 628,0 II. 600,5 ... 587,9—570,9 ... 564,2; 579,4

III. 540,5—526,6; 533,5 IV. 516,1—484,2; 500,1 End-Abs. 444.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, I, II, III.

Unscharfes Spektrum, gegenüber Phylloporphyrin nach Blau verschoben. Die Rotbande ist etwas verstärkt.

γ-Cyan-pyrroporphyrin-methylester (IV).

90 mg Oxim werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 300 mg wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Überführen in Äther wird das Essigsäureanhydrid mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen. Mit 5-proc. HCl werden geringe Spuren von Oxim entfernt. Mit 10-proc. HCl entzieht man den Cyankörper und treibt ihn in frischen Äther. Die Isolierung erfolgt wie üblich. Das Porphyrin wird aus Chloroform–Methanol und Pyridin–Methanol umkrystallisiert. Langgestreckte, spitze Nadeln von violettem Oberflächenglanz. Schmelzp. 261°.

4,213 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 11,527 mg CO_2, 2,409 mg H_2O. — 3,072 mg Subst.: 0,374 ccm N_2 (24°, 722 mm).

$C_{33}H_{35}O_2N_5$ (533,3)	Ber.	C 74,26	H 6,62	N 13,12
	Gef.	„ 74,62	„ 6,40	„ 13,29.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 640,0—630,5 ... 623,2; II. 610,9 ... 592,1—575,2 ... 570,5;
635,4 588,8 u. 578,9 (2-gliedrig)

III. 550,6—535,4; IV. 520,0—498,2; End-Abs. 440.
543,0 509,1

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, IV, II.

Das Spektrum ist gegenüber Phylloporphyrin nach Rot verschoben. Die erste Rotbande ist durch große Intensität ausgezeichnet.

Überführung von γ-Formylpyrroporphyrin in Pyrroporphyrin.

Etwa 10 mg Formylpyrroporphyrin-methylester werden 30 Minuten mit 10 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Aufarbeiten über Äther erhält man mit 1,6-proc. HCl spektroskopisch reines Pyrroporphyrin.

γ-Oxymethyl-pyrroporphyrin-methylester.

100 mg Zinkkomplexsalz des γ-Formyl-pyrroporphyrins werden in 20 ccm „Exluan" unter Zusatz von 50 mg PtO_2 4 Tage hydriert. Man bringt nach Filtrieren in 3 Liter Äther, wäscht das Dioxan mit viel Wasser aus und zerstört das Zinksalz mit 18-proc. HCl. Mit 0,8-proc. HCl wird ein Porphyrin entzogen, dessen Lösungsfarbe und Spektrum dem von Phylloporphyrin ähnelt. Krystallisiert aus Aceton–Methanol in langgestreckten, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 236°. Ausbeute fast quantitativ.

4,066, 3,471 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,918, 10,088 mg CO_2, 2,430, 2,218 mg H_2O. — 3,790 mg Subst.: 0,351 ccm N_2 (22°, 722 mm). — 4,110 mg Subst.: 1,799 mg AgJ.

	$C_{33}H_{38}O_3N_4$ (538,3)			
Ber.	C 73,57	H 7,11	N 10,43	OCH_3 5,76
Gef.	„ 73,24, 73,58	„ 6,69, 6,63	„ 10,48	„ 5,78.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 634,3—628,8 ... 621,1; II. 605,2—603,2; III. 598,4 ...
631,6 604,2

589,6—571,8 ... 564,8; IV. 543,5—528,5; V. 515,0—489,0;
580,7 535,8 502,0

End-Abs. 444.

Reihenfolge der Intensitäten: V, III, IV, I, II.

Das Spektrum ist gegen Phylloporphyrin nach Blau verschoben, besonders Bande III und IV. Die erste Rotbande ist intensiver als die des Phylloporphyrins.

γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester-cyanhydrin (V).

600 mg γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester werden in 50 ccm reinstem Pyridin gelöst und mit 1 g wasserfreier Soda versetzt. Nach Zugabe von 10 ccm wasserfreier Blausäure läßt man 24 Stunden stehen. Dann wird in 6 Liter Äther gegeben, die Blausäure mit $^n/_1$-Ammoniak ausgewaschen und das Pyridin mit 0,5-proc. HCl entfernt. Mit 2-proc. HCl wird das Anlagerungsprodukt entzogen und in 5 Liter frischen Äther übergeführt. Nach Waschen mit Wasser wird mit Diazomethan nachverestert. Darauf wird nach Zerstören des Diazomethans neutral gewaschen und der Äther eingeengt. Ausbeute 450—500 mg.

Das Cyanhydrin spaltet beim Durchschütteln mit Natronlauge und bei Erwärmen mit Aceton, Methanol, Pyridin und Dioxan Blausäure ab. Zur Analyse wird 2-mal mit Äther extrahiert. Bei der Schmelzpunktsbestimmung wird ebenfalls HCN abgespalten und man erhält den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials (244°).

4,475 mg Subst. (bei 45° i. Hochv. getr.): 11,839 mg CO_2, 2,530 mg H_2O. — 4.087 mg Subst.: 0,450 ccm N_2 (17°, 706 mm).

$C_{34}H_{37}O_3N_5$ (563,3) Ber. C 72,43 H 6,62 N 12,45
Gef. „ 72,15 „ 6,33 „ 12,04.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 647,3—628,0 ... 620,9; II. 605,9 (schwach); III. 596,0 ...
637,6

590,1—573,4 ... 565,5; IV. 547,9—529,0; V. 518,4—498,2;
581,8 538,5 508,3

End-Abs. 446.

Reihenfolge der Intensitäten: V, I, IV, III, II.

Das Spektrum ist gegenüber Phylloporphyrin schwach nach Rot verschoben und besitzt eine starke Rotbande.

Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäuredimethylester (VI).

500 mg Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester werden in 250 ccm wasserfreiem Eisessig, der 3 g Natriumacetat enthält, heiß gelöst. Nach Zusatz von 1 g Jod wird $3^1/_2$ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird in 6 Liter Äther gebracht. Nach Entfernen des Eisessigs mit 2 n-Natronlauge und Waschen mit Wasser wird mit Thiosulfat das Jod beseitigt, der Äther gewaschen und fraktioniert. 1,6-proc. HCl entzieht Spuren von Ausgangsmaterial. Nach Entnahme einer Zwischenfraktion mit 2-proc. HCl wird das Porphyrin mit 5-proc. HCl erschöpfend extrahiert und in 3 Liter frischen Äther übergeführt. Nach dem Waschen wird nachverestert und eingeengt. Ausbeute: 300 mg (60 Proc.). Zur Analyse wird einmal aus Chloroform-Methanol und zweimal aus Pyridin-Methanol umkrystallisiert. Schmelzp. 248°. Derbe Krystallplatten mit violettem Glanz.

3,637 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 9,394 mg CO_2, 2,059 mg H_2O. — 3,557 mg Subst.: 0,314 ccm N_2 (21°, 717 mm). — 5,578 mg Subst.: 4,353 mg AgJ.

$C_{35}H_{38}O_5N_4$ (594,3)	Ber.	C 70,67	H 6,44	N 9,44	OCH_3	10,44
	Gef.	„ 70,44	„ 6,34	„ 9,67	„	10,31.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{635{,}0—624{,}6}_{629{,}8}$ ... 619 (schwach); II. $\underbrace{588{,}6—570{,}0}_{579{,}3}$; III. $\underbrace{543{,}3—527{,}5}_{535{,}5}$;

IV. $\underbrace{519{,}6—488{,}6}_{504{,}1}$; End-Abs. 442.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, I, III, II.

Gegenüber Iso-chloroporphyrin e_4 sind die Banden I und II nach Blau, Bande III und IV nach Rot verschoben. Unscharfes Spektrum.

Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester.

200 mg Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure-dimethylester werden in 50 ccm 100-proc. Ameisensäure („Kahlbaum") gelöst. Nach Zusatz von 200 mg Pd-Bariumsulfat (200 mg $PdCl_2$ auf 1 g) wird 9 Stunden bei 65° unter Durchleiten von Wasserstoff hydriert. Nach Filtrieren gießt man in 4 Liter Äther und läßt 12 Stunden im offenen Scheidetrichter zur Reoxydation der Leukoverbindung stehen. Dann wäscht

man die Ameisensäure mit viel Wasser und Natronlauge heraus und entzieht mit 0,5-proc. HCl so lange das Reduktionsprodukt, bis die Salzsäureauszüge hell gefärbt sind. Nach Überführen in 3 Liter Äther wird neutral gewaschen und das Porphyrin in üblicher Weise isoliert. Ausbeute: 110 mg (55 Proc.) analysenreine Substanz. Zur Reinigung wird zweimal aus Aceton–Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 278°. Eine weitere Probe wurde 3-mal aus Aceton–Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 278°. Mattgrün durchscheinende, prismatische Krystalle.

4,080 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,500 mg CO_2; 2,410 mg H_2O. — 2,591 mg Subst.: 0,225 ccm N_2 (26°, 710 mm). — 4,057 mg Subst.: 1,973 mg AgJ.

$C_{35}H_{40}O_4N_4$ (596,3)	Ber.	C 70,43	H 6,76	N 9,39	OCH_3 10,41
	Gef.	„ 70,19	„ 6,60	„ 9,38	„ 10,36.

Spektroskopisch besteht Identität mit Phylloporphyrin, nur ist die Reihenfolge der Intensitäten eine andere, nämlich V, III, IV, I, II. Insbesondere der erste Streifen ist schärfer ausgeprägt als bei Phylloporphyrin.

Aufarbeitung des Restäthers. Der Restäther, der ein Gemisch von Glykolsäure und Glyoxylsäureporphyrin enthält, wird eingeengt und das Porphyrin zur Krystallisation gebracht. Es wird ohne weitere Reinigung in das Zinkkomplexsalz übergeführt und ist zur katalytischen Hydrierung geeignet entsprechend folgendem Verfahren:

150 mg Zinkkomplexsalz des Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäuredimethylesters werden in 20 ccm „Exluan" mit 100 mg Platinoxyd als Katalysator $3^1/_2$ Tage hydriert. Man dekantiert vom Katalysator (Nachspülen mit Aceton) und überführt in 4 Liter Äther. Nach Auswaschen des Dioxans mit viel Wasser zerstört man das Zinkkomplexsalz durch kurzes Schütteln mit 150 ccm 16-proc. HCl. Dann entzieht man den Glykolsäuredimethylester so lange mit 0,5-proc. HCl, bis die Salzsäureauszüge schwach bläulich geworden sind. Nach Überführen in $2^1/_2$ Liter frischen Äther wird das Porphyrin durch Einengen der getrockneten Ätherlösung in üblicher Weise isoliert. Ausbeute: 100 mg (66 Proc.) Rohprodukt aus Äther. Zur Reinigung wird aus Aceton-Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 278°. Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung (Schmelzp. 278°) ergibt 278°.

Unterscheidung von Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester und Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäuredimethylester auf spektroskopischem Wege.

a) Etwa 1 mg Pyrroporphyrin-γ-glycolsäuredimethylester wird in 5 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali 30 Minuten unter Durchleiten

von Stickstoff auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann gibt man die Lösung in 50 ccm Eiswasser und bringt das Porphyrin nach vorsichtigem Ansäuern in Äther. Nach Neutralwaschen wird mit Diazomethan verestert. Mit 0,5-proc. HCl läßt sich kein Porphyrin entziehen. Mit 1-proc. HCl erhält man wenig spektroskopisch reines Pyrroporphyrin. 2-proc. HCl entzieht die Hauptmenge spektroskopisch reinen Pyrroporphyrins. Die Glycolsäure-Seitenkette ist also quantitativ abgesprengt worden.

b) Etwa 1 mg Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester wird in der gleichen Weise behandelt. Nach dem Verestern mit Diazomethan entzieht man mit 0,5-proc. HCl spektroskopisch reines Ausgangsmaterial. Ob Phylloporphyrin oder Iso-chloroporphyrin e_4 vorliegt, muß durch die Methoxylbestimmung entschieden werden. Das dem Restäther mit 2-proc. HCl entzogene Porphyrin ist reines Ausgangsmaterial. Pyrroporphyrin konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Diese Methode soll später zur Trennung des bei der Jodwasserstoffreduktion erhaltenen Porphyringemisches dienen.

Überführung von γ-Formyl-pyrroporphyrin in Phylloporphyrin.

80 mg γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester werden in einem 100-ccm-Rundkolben in 30 ccm 100-proc. Ameisensäure mit 50 mg Palladium 16 Stunden bei 65° unter Durchleiten von Wasserstoff hydriert. Nach Filtrieren wird in Äther gebracht und 24 Stunden zur Reoxydation stehen gelassen. Dann wäscht man die Ameisensäure mit Wasser und Ammoniak heraus und entzieht mit 1,6-proc. HCl das Phylloporphyrin, das in üblicher Weise isoliert wird. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton–Methanol zeigt der Ester den Schmelzp. 232°. Der Mischschmelzpunkt mit Phylloporphyrin-methylester vom Schmelzp. 228° liegt bei 229°.

Desoxo-phäoporphyrin a_5-dimethylester (VII).

350 mg Phäoporphyrin a_5-dimethylester werden in 50 ccm 100-proc. Ameisensäure gelöst und mit 150 mg Palladium 16 Stunden bei 55—60° im Wasserstoffstrom reduziert. Nach Filtrieren wird in 5 Liter Äther gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird die Ameisensäure herausgewaschen und mit 1-proc. HCl so lange fraktioniert, bis die Salzsäure-Auszüge hell werden. Nun wird mit 2-proc. HCl eine Vorfraktion entnommen, bis eine in Äther getriebene

Probe das reine Spektrum des Desoxokörpers zeigt. Diesen entzieht man mit 3,5-proc. HCl und überführt in 3 Liter frischen Äther. Das aus Äther isolierte Porphyrin wird 1-mal aus Chloroform–Methanol, 2-mal aus Pyridin–Methanol umkrystallisiert. Regelmäßig ausgebildete, rhombische Krystalle von stahlblauem Oberflächenglanz. Schmelzp. 289°. Ausbeute 80 mg.

4,155, 3,979 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,962, 10,550 mg CO_2, 2,392, 2,340 mg H_2O, 0,040, 0,042 mg Asche. — 3,445 mg Subst.: 0,303 ccm N_2 (23°, 720 mm). — 4,272 mg Subst.: 3,273 mg AgJ.

	$C_{36}H_{40}O_4N_4$ (592,3)			
Ber.	C 72,93	H 6,80	N 9,46	OCH_3 10,47
Gef.	„ 72,65, 73,08	„ 6,51, 6,65	„ 9,61	10,12.

Wird statt Palladium Palladium-Bariumsulfat als Katalysator angewandt und zwar 200 mg $PdCl_2$ auf 1 g Bariumsulfat, so steigt die Ausbeute bei analoger Verarbeitung auf 100 mg.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 624,6—619,3 (622,0); II. (schwach) etwa 609,5; III. (schwach) 598,8;
IV. 580,5—573,3 (576,9); V. 569,5—565,9 (567,7); VI. 534,7—529,8 (532,3);
VII. 511,8—490,0 (500,9); End-Abs. 445.

Reihenfolge der Intensitäten: VII, I, V, IV, VI, II, III.

Gegenüber Desoxophyllerythrin schwach nach Rot verschoben.

Reduktionsversuch bei 10-Acetoxy-phäoporphyrin a_5-dimethylester.

100 mg 10-Acetoxy-phäoporphyrin a_5-dimethylester werden der Ameisensäurereduktion bei 55—60° unterworfen. Beim Aufarbeiten über Äther wird mit 4-proc. HCl ein Porphyrin entzogen, das wahrscheinlich 10-Acetoxy-desoxophäoporphyrin a_5 ist.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 627,5—621,8 (624,7); II. (schwach) etwa 614,1; III. (schwach) 600,1;
IV. 584,4—575,7 (580,1); V. 572,0—567,2 (569,6); VI. 546,7—524,8 (535,7);
VII. 510,3—485,0 (497,7); End-Abs. 441.

Reihenfolge der Intensitäten: VII, I, VI, V, IV, II, III.

Gegenüber Desoxophäoporphyrin a_5 ist das gesamte Spektrum nach beiden Seiten verbreitert.

Katalytische Hydrierung von 10-Acetoxy-phäoporphyrin a_5-dimethylester.

Nach dem in A. **515**, 161 (1935) angegebenen Verfahren wurde 10-Acetoxy-phäoporphyrin a_5-dimethylester in kalter 100-proc. Ameisensäure hydriert. Es resultiert das 9-Oxy-desoxo-10-acetoxy-phäoporphyrin a_5.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 623,5—618,9 (621,7) ... 611,8; II. 580,2 ... 569,3—566,2 (569,3 (max.));
III. 537,2—528,0 (532,6); IV. 511,4—490,8 (501,2); End-Abs. 428.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, I, II, III.

Ringschlußversuch durch Einführung des Formylrestes in die Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure.

80 mg Glykolsäure–Eisenkomplexsalz werden bei 45° Wasserbadtemperatur unter Rühren in 10 ccm Dichlormethyläthyläther suspendiert und sofort mit 1 g Zinntetrabromid versetzt. Es wird 10 Minuten gerührt und in 100 ccm Eiswasser gegossen. Nach Filtrieren wird mit Ferroacetat–Eisessig–Salzsäure enteisent und in Äther gebracht. Nach Entfernen von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial wird mit 4-proc. HCl in geringer Menge ein Porphyrin isoliert, das mit 9-Oxy-desoxo-10-acetoxy-phäoporphyrin a_5 fast identisch ist. Die erhaltene Menge reichte nur für den spektroskopischen Nachweis.

Zur Reaktionsweise metallorganischer Verbindungen.

IV. Mitteilung; Umlagerung von Diarylāthern in o-Arylphenole;

von *Arthur Lüttringhaus* und *Grete v. Sääf.*

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 2. Oktober 1939.)

Eine gelegentliche Beobachtung über die Labilität gewisser ungesättigter Alkylphenyläther gegenüber Grignard-Verbindungen hat uns, wie wir in der 2. und 3. Mitteilung[1,2]) dieser Reihe beschrieben, dazu veranlaßt, das Verhalten von Phenoläthern gegenüber Organometallverbindungen etwas eingehender zu untersuchen. Wir fanden eine in weiten Grenzen abgestufte Empfindlichkeit der Alkyl-Sauerstoffbindung. Allyläther von Phenolen werden bereits bei Zimmertemperatur durch Grignard-Verbindungen R.MgX unter Bildung der entsprechenden Halogenmagnesiumphenolate und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe $R.CH_2.CH{=}CH_2$ gespalten. Phenylbenzyläther bleibt noch bei 80° von Grignard-Verbindungen ungespalten, wird dagegen durch das reaktive Phenyl*lithium* bereits bei Zimmertemperatur angegriffen; erst recht natürlich der Phenol-allyläther. Gesättigte Phenolalkyläther, und zwar auch solche mit sekundärem Alkylrest, sowie Diarylāther bleiben auch von Lithiumphenyl, zumindest bis zu Temperaturen von 60°, noch völlig ungespalten. Diese beständigen Äther wiederum werden, wie Schorigin[3]) am Beispiel Phenetol (bzw. Anisol)-Natriumäthyl nachwies, von den noch energischer wirkenden Organo*natrium*-Verbindungen gespalten.

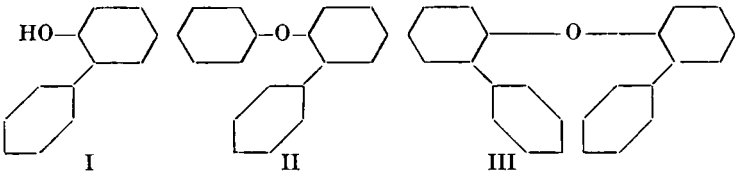
Bei Versuchen über das Verhalten des *Diphenyläthers* D.Ä.) gegenüber *Natriumphenyl* (Na-ph.) hatten wir, wie

[1]) B. **71**, 1673 (1938).
[2]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).
[3]) B. **43**, 1931 (1910).

bereits angekündigt[1]), Ergebnisse erhalten, die zu näherer Untersuchung einluden. Nach der einfachen Spaltungsreaktion

$$C_6H_5—O—C_6H_5 + Na.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—O.Na + C_6H_5—C_6H_5$$

waren dabei als Reaktionsprodukte *Phenol* und *Biphenyl* zu erwarten. Letzteres fand sich aber nur in Spuren, und auch Phenol bildete sich, obgleich der D.Ä. fast ganz umgesetzt war, bei den unter wechselnden Bedingungen ausgeführten Versuchen in höchstens 30 Proc. der zu erwartenden Menge. Als *Hauptprodukt* isolierten wir in allen Fällen *o-Oxybiphenyl* (I). Der Neutralteil lieferte bei der Vakuumfraktionierung dessen *Phenyläther* (II), F. 49°, sowie in geringer Menge *Di-(2-biphenyl)-äther* (III) vom F. 116°.



I II III

Die Konstitution dieser beiden Äther bewiesen wir durch Identifizierung mit sinngemäß nach Ullmann synthetisierten Präparaten.

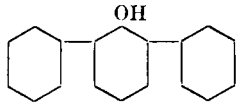
II liefert mit Salpetersäure in Eisessig eine *mono*-Nitroverbindung, die zu seiner Charakterisierung dienen kann. Die Nitrogruppe befindet sich nicht in der 4-Stellung des Phenylrestes, denn das aus 4-Nitrobrombenzol und 2-Oxy-biphenylkalium nach Ullmann hergestellte 2-(4'-Nitro-phenoxy)-biphenyl hat andere Eigenschaften. Die Nitro-Gruppe haftet also wahrscheinlich auf der Biphenylseite.

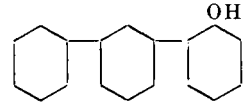
Wir stellten ebenfalls die II isomeren 3- und 4-Phenoxybiphenyle nach Ullmann rein dar, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen bzw. Impfmaterial zu erhalten. Unser Bemühen, inbesondere die p-Verbindung unter den Reaktionsprodukten von D.Ä. mit Na-ph. zu finden, war vergeblich.

Dem Neutralteil ließ sich durch Claisen-Lauge eine weitere, ausgezeichnet krystallisierende Verbindung (IV) vom F. 101° mit Kryptophenol-Eigenschaften entziehen, die die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O$ hatte, einen *Methyläther* $C_{19}H_{16}O$ und einen *Phenyläther* $C_{24}H_{18}O$ (V) lieferte.

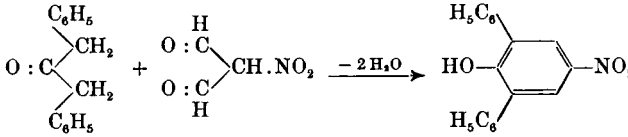
[1]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).

Für die Konstitution dieses drei Benzolkerne enthaltenden Phenols, also eines Phenylhomologen von I, kamen gemäß dem noch zu erörternden Reaktionsmechanismus vornehmlich zwei Möglichkeiten in Frage, die eines di-orthosubstituierten *Diphenylphenols* (IVa) oder die eines *o-(2-Biphenyl)-phenols* (IVb).

IVa 

IVb 

Der Konstitutionsbeweis wurde auf synthetischem Wege erbracht. Da die Synthese von IVb nicht ganz einfach erschien, stellten wir zunächst IVa dar; dies gelang in einfacher und eindeutiger Weise von der schon bekannten, nach Hill und Mitarbeitern[1]) durch Kondensation von Dibenzylketon und Nitromalonaldehyd-natrium



erhaltenen 4-Nitroverbindung aus über die 4-Amino- und 4-Diazo-Verbindung. Das hierbei erhaltene *2,6-Diphenylphenol* (IVa) war in allen Eigenschaften identisch mit dem Kryptophenol vom F. 101° und lieferte den gleichen Methyläther.

Somit war die Konstitution sämtlicher bei der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. gefaßter Reaktionsprodukte geklärt. Gemeinsam ist allen diesen Verbindungen, daß sie *ortho*-Phenylhomologe entweder des Phenols oder des Diphenyläthers sind. Entsprechende *m*- oder *p*-Verbindungen waren nicht zu finden. Auch sonstige Produkte, etwa noch höhere *o*-Homologe, waren nicht nachzuweisen. Da die in Tabelle 1 des Versuchsteils angegebenen Ausbeutebilanzen 90 Proc. und mehr an gefaßten Produkten ausweisen, können auch wesentliche Mengen weiterer Substanzen nicht vorhanden gewesen sein, zumal wenigstens ein Teil des geringen

[1]) Am. **22**, 89; **24**, 5; B. **33**, 1241 (1900).

Defizits auf unvermeidliche Verluste bei der Aufarbeitung des recht komplexen Reaktionsgemisches zurückzuführen ist.

Als Beispiel sei die Bilanz eines Versuches angegeben, in dem 21,3 g (0,125 Mol) D.Ä. mit einer aus 0,2 Mol Chlorbenzol und 0,42 At. Natrium bereiteten benzolischen Na-ph.-Suspension 3 Stunden bei 7° und anschließend 8 Stunden bei 65° geschüttelt wurden. Die sorgfältige Aufarbeitung ergab:

Substanz	g	Mol-%
D.Ä. (Ausgangsmaterial)	1,0	4,0
Phenyl-biphenyläther (II)	2,8	9,1
Di-2-biphenyläther (III)	0,2	0,5
Phenol	3,1	26.4
o-Oxybiphenyl (I)	9,7	45,5
2,6-Diphenylphenol (IV)	3,0	9,8
		Gefaßt 96 Mol-%

Für die Erklärung des Mechanismus, der zu den eben aufgezählten Reaktionsprodukten führte, konnten wir zunächst auf gewisse Analogien zurückgreifen, die wir bei der Einwirkung von *Phenyllithium* auf *Phenylbenzyläther* beobachtet hatten[1]). Hierbei fand sich im Neutralteil der Reaktionsprodukte das bei der einfachen Spaltungsreaktion

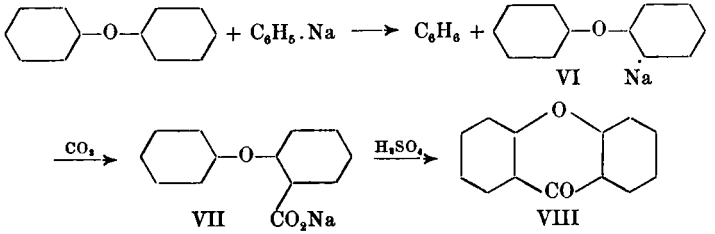
$$C_6H_5—O—CH_2—C_6H_5 + C_6H_5.Li \longrightarrow C_6H_5—O.Li + C_6H_5.CH_2.C_6H_5$$

zu erwartende Diphenylmethan nur in untergeordneter Menge; Hauptprodukt war das um eine Benzylgruppe reichere *1,1,2-Triphenyläthan*; das bewies, wie wir bereits erörterten[1]), daß in der Reaktionsfolge neben die Ätherspaltung die Substitution eines beweglichen Wasserstoffatoms in der CH_2-Gruppe durch Lithium eingeschaltet war und so zur Entstehung der benzylreicheren Verbindung führte.

Die Bildung der aus der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. isolierten neutralen Produkte II und III ließ sich ebenfalls nur durch die intermediäre Bildung von Alkalisubstitutionsprodukten erklären; nur mußte es sich hier um den Austausch des *o*-H-Atoms am *Benzolkern* handeln. Dies ließ sich leicht nachweisen: Bereits nach 3-stündigem Schütteln von D.Ä. mit Na-ph. in benzolischer Suspension bei + 6° konnte

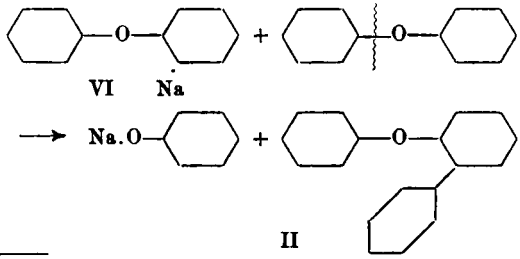
[1]) Z. Ang. 51, 915 (1938).

man durch CO_2 das Natriumsalz des *Salicylsäurephenyläthers* (VII) in 10-proc. Ausbeute zur Abscheidung bringen; wir führten die Säure zur näheren Identifizierung in Xanthon (VIII) über.



Die relativ hohe Acidität des o-Wasserstoffatoms hat sich als eine allgemein gültige Eigenschaft der Phenol- und Thiophenoläther erwiesen; Gilman und Young[1]) wiesen sie erstmalig beim Diphenylenoxyd nach, Wittig, Pockels und Dröge[2]) sowie wiederum Gilman und Mitarbeiter[3]) fanden besonders Polymethoxybenzole, aber auch Anisol selbst zum Wasserstoff-Metallaustausch mit einer Reihe von Organoalkaliverbindungen befähigt. Kurz nach unserem ersten Hinweis[3]) auf die o-Metall-substitution beim D.Ä. teilten Gilman und Bebb[4]) auch über dessen erfolgreiche „Metallierung" durch Lithiumbutyl mit.

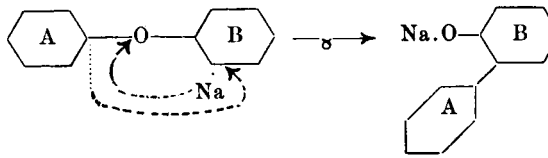
Die erste Stufe der Reaktionsfolge zwischen D.Ä. und Na-ph. besteht also in der Bildung des *2-Natrium-diphenyläthers* (VI). Damit erklärt sich ohne weiteres die Bildung des *2-Phenoxybiphenyls* (II) nach



[1]) Am. Soc. **56**, 1415 (1934); **57**, 1121 (1935).
[2]) B. **71**, 1903 (1938).
[3]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).
[4]) Am. Soc. **61**, 109 (1939).

Da die direkte Spaltung des D.Ä. durch Na-ph., wie schon erwähnt, nur in ganz untergeordnetem Umfange stattfindet, und zwar sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 50 bis 65°, so ist die Geschwindigkeit des Wasserstoff-Na-Austauschs derjenigen der Ätherspaltung derart überlegen, daß die erste Umsetzung vor Beginn der zweiten nahezu vollständig ist.

Wie aus den angegebenen Ausbeutebilanzen hervorgeht, ist unter allen Versuchsbedingungen das Hauptprodukt der Umsetzung *o-Oxybiphenyl* (I); es bildet bis 50 Mol-Proc. des gesamten gefaßten Materials. Diese Tatsache schon macht es wahrscheinlich, daß es größtenteils der *intramolekularen Umlagerung*



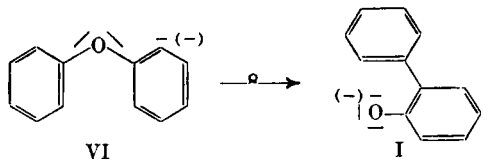
seine Entstehung verdankt, bei der — formal — das Natrium an den Sauerstoff tritt und mit dem Phenylrest A seinen Platz tauscht. Es läßt sich ohne weiteres überschlagen, daß diese Reaktion exotherm verläuft: eine C_{ar}–O-Bindung (~ 95 Cal) wird gesprengt, eine C_{ar}–C_{ar}-Bindung (~ 80 Cal) gewonnen; das Defizit von ~ 15 Cal wird dadurch überkompensiert, daß an Stelle eines C-Atoms ein O-Atom Ladungsträger des Anions wird. Die positive Wärmetönung dieses Prozesses ließe sich aus derjenigen der irreversiblen extramolekularen Umsetzung

$$C_{12}H_9.OH + C_6H_5.Na \longrightarrow C_{12}H_9.O.Na + C_6H_6$$

zwischen o-Oxybiphenyl und Na-ph. berechnen.

Die Aktivierungsenergie der Umlagerung indessen scheint auf den ersten Blick verhältnismäßig hoch zu sein, da mit höherer Temperatur die Ausbeute an I im Verhältnis zu den übrigen Reaktionsprodukten steigt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Reaktion in Wirklichkeit nicht in einem Platzwechsel von *Natriumatom* und Phenylradikal besteht, sondern eine Umlagerung innerhalb des *Anions* ist[1]):

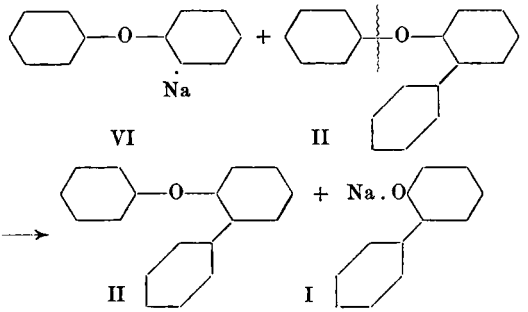
[1]) Eistertsche Schreibweise.



VI I

Die Umlagerung wird zur Erzielung der erforderlichen Molekülbeweglichkeit der gelösten Phase bedürfen. Die Löslichkeit solcher Verbindungen wie des D.Ä.-Natriums in Benzol — darin zeigt sich ja ihr salzartiger Charakter — ist aber äußerst gering; dazu unterdrückt dessen niedrige Dielektrizitätskonstante die Dissoziation. Diese Faktoren spielen zweifellos in die „Temperaturabhängigkeit" der Umlagerungsgeschwindigkeit stark hinein.

Es darf nicht übersehen werden, daß für I *extramolekulare* Bildungsmöglichkeiten existieren, so z. B. die Umsetzung:

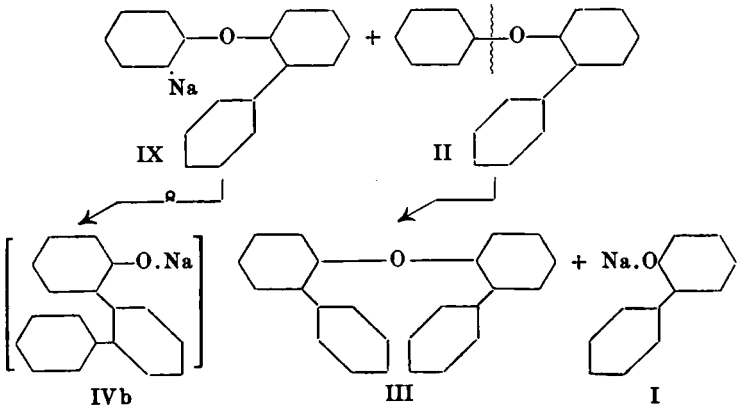


VI II

II I

Da VI mit D.Ä. nachgewiesenermaßen reagiert (Bildung von II!), liegt kein Grund vor, daß es diese Umsetzung nicht auch mit dem Homologen II des D.Ä. eingeht. Ein Teil von I entsteht also bestimmt auf diesem Wege, der übrigens ein interessantes Beispiel für eine Umsetzung ist, bei der eine Verbindung (II) gespalten und gleichzeitig wieder neu synthetisiert wird. Das würde bedeuten, daß II als eine „katalytisch" wirkende Hilfssubstanz für die Umlagerung von VI in die Natriumverbindung von I fungierte. Thermodynamisch ist diese Umsetzung zweifellos ebenso möglich wie die direkte intramolekulare Umlagerung.

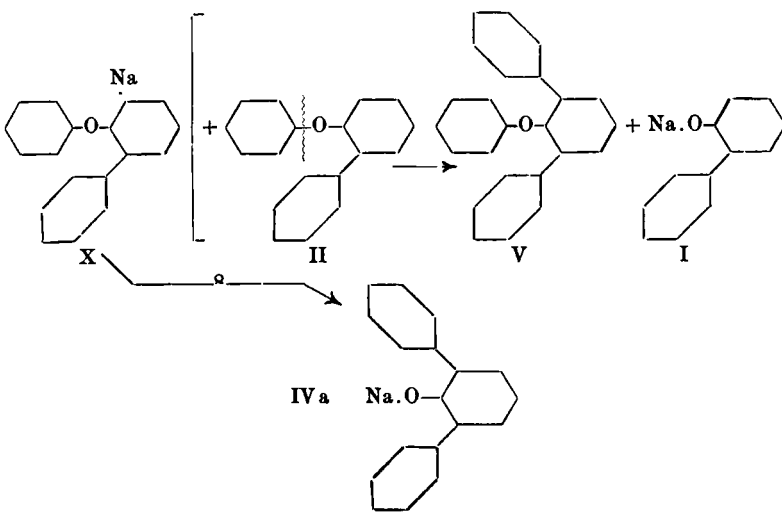
Hier schien jedenfalls die einwandfreie Entscheidung schwierig, ob die Bildung von I als „echte" intramolekulare Umlagerung erfolgen kann, zumal, wie weiter unten geschildert, noch ein weiterer extramolekularer Weg zu I existiert. Wir erhielten dennoch bei der direkten Umsetzung von Na-ph. mit II Gewißheit, daß die Überführung eines *Diaryläthers* in ein *o-Arylphenol* über die o-Natriumverbindung als echte *intramolekulare Umlagerung* tatsächlich stattfindet. Wir hatten diesen Versuch zunächst deshalb angesetzt, um über den Mechanismus Aufklärung zu erhalten, der zu den bei der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. isolierten höhermolekularen Produkten III und IV führte; weiterhin sollte geprüft werden, ob die Spaltung des *unsymmetrischen* Äthers II bevorzugt auf *einer* oder auf *beiden* Seiten *nebeneinander* erfolgte. Aus der Umsetzung von II mit Na-ph. bei 60° resultierten 22,4 Mol-Proc. I, 26 Proc. *Di-2-biphenyläther* (III) und 39 Proc. *2,6-Diphenylphenol* (IV) neben 4,8 Proc. Ausgangsmaterial. Das Defizit von 7,8 Proc. ist zum Teil Verlusten bei der Aufarbeitung zuzuschreiben. *Phenol* war auch nicht in geringer Menge nachzuweisen. Das bedeutet, daß bei der Spaltung von II lediglich der *Phenyl*rest vom Sauerstoff abgetrennt wird. Weiterhin ergibt sich aus diesem Versuch, daß das bei der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. gebildete Phenol ausschließlich aus D.Ä. stammen muß.



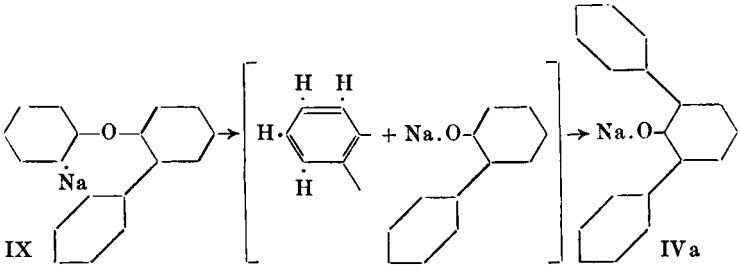
Die Bildung des Äthers III erklärt sich in Analogie zur Bildung von II aus o–Na–D.Ä. ohne weiteres aus der Na-Verbindung (IX) von II, bei der die Metallsubstitution auf der *Phenyl*seite erfolgt ist.

Mit diesem Schema stimmt überein, daß I und III in praktisch äquivalenter Menge entstehen. Diese Umsetzung liefert die schon angedeutete weitere extramolekulare Bildungsmöglichkeit für I bei dem Gesamtansatz von D.Ä. mit Na-ph., allerdings nur für einen sehr kleinen Teil von I, wie aus der geringen Menge des parallel gebildeten III (etwa 1 Proc.) hervorgeht. Außerdem kann III bei dem Gesamtansatz noch durch Umsetzung von IX mit D.Ä. entstehen, wobei natürlich statt I Phenol auftritt.

Bei einer intramolekularen Umlagerung wäre aus der Na-Verbindung IX *2-(2'-Biphenyl)-phenolnatrium* (IVb) (eingeklammerte Formel) zu erwarten. Diese Verbindung war unter den Reaktionsprodukten nicht vorhanden. Das von uns gefaßte und in seiner Konstitution festgelegte isomere *2,6-Diphenylphenol* (IVa) kann nur durch intramolekulare Umlagerung der Alkaliverbindung X entstanden sein, die das Natrium im *Biphenyl*rest trägt,



will man nicht die sehr gezwungene und aus einer Reihe von Gründen unwahrscheinliche Annahme machen, daß IX nach dem Schema

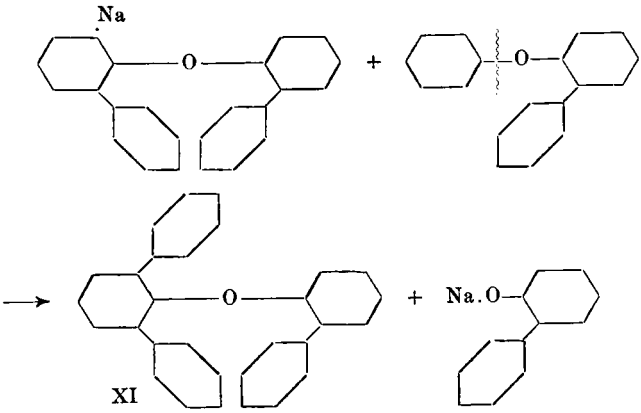


in ein Phenylen–Diradikal und o-Oxybiphenylnatrium zerfällt, und daß sich diese beiden durch Addition zu IVa vereinigen.

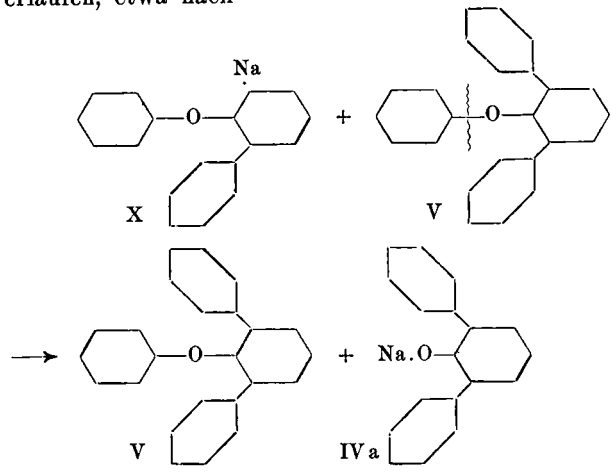
Bemerkenswert erscheint einmal, daß sich die Natriumsubstitution gleichzeitig und in gleicher Größenordnung auf der Phenyl- wie auf der Biphenylseite von II vollzieht, daß also die Acidität der beiden o-Wasserstoffatome in beiden Resten ziemlich gleich ist; weiterhin überrascht, daß die Natriumverbindung IX ausschließlich *extramolekular* mit II zu I und III weiterreagiert, während X ausschließlich die *intramolekulare Umlagerung* zu IVa bevorzugt; denn ebensowenig wie das Phenol IVb aus IX wurde der durch Umsetzung von X mit II zu erwartende Phenyläther (V) des 2,6-Diphenylphenols (eingeklammerte Formelreihe) isoliert. Der aus letzterem und Brombenzol nach Ullmann hergestellte Äther V schmolz bei 119° und gab mit dem isomeren Äther III vom Schmelzp. 116° eine Depression. In den Besitz von Impfmaterial gelangt, hätten wir bei der Krystallisationsfreudigkeit von V seine Anwesenheit nicht übersehen dürfen.

Das verschiedene Verhalten der beiden Natriumverbindungen IX und X hängt offensichtlich mit der schon erwähnten größeren Festigkeit der O–Biphenylbindung gegenüber der O–Phenylbindung bzw. mit dem stärkeren Abschirmungseffekt des Biphenylrestes zusammen.

Höhere Äther des 2,6-Diphenylphenols, etwa den nach der Reaktion



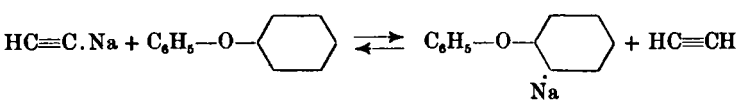
zu erwartenden Äther XI vermochten wir ebensowenig zu isolieren wie den Phenyläther V. Würde nun die Bildung von IVa in extramolekularer Reaktion über solche Äther verlaufen, etwa nach



so hätten wir diese, deren Anwesenheit schon durch die gute Ausbeutebilanz unwahrscheinlich ist, wenigstens in geringer Menge fassen müssen. Auf Grund dieser Tatsachen scheint uns bewiesen, daß das *2,6-Diphenylphenol* durch *echte intramolekulare Umlagerung* von X entsteht. In Analogie

hierzu ist es weiterhin bei Berücksichtigung aller geschilderten Beobachtungen außerordentlich wahrscheinlich, daß auch der größte Teil des bei der Umsetzung von D.Ä mit Na-ph. als Hauptprodukt entstehenden *o-Oxybiphenyls* (I) der intramolekularen Umlagerung des o-Natrium-D.Ä entstammt.

Durch Behandlung von D.Ä. mit Äthylmagnesiumbromid bei 190° erhielt Späth[1]) schon vor längerer Zeit I neben Phenol in 6,5-proc. Ausbeute „infolge einer eigenartigen Ringdrehung", wie er schreibt. Eine nähere Erklärung war zur damaligen Zeit selbstverständlich nicht möglich. Nachdem aber Challenger und Miller[2]) kürzlich fanden, daß Anisol durch $C_2H_5.MgBr$ bei 200° in die o-Brommagnesiumverbindung verwandelt wird, kann kein Zweifel bestehen, daß die Späthsche Umsetzung dem von uns angegebenen Mechanismus gehorcht; statt Na ist nur MgBr einzusetzen. Gilman und Bebb[3]) fanden beim Versuch, D.Ä. durch Acetylennatrium in flüssigem Ammoniak in die Natriumverbindung überzuführen und diese dann durch CO_2 als Salicylsäurephenyläther festzulegen, als einziges saures Produkt ebenfalls eine kleine Menge I, ohne sich über dessen Zustandekommen weiter zu äußern. Auch diese Bildungsweise erklärt sich ganz analog. Daß sich in Ammoniak die Natriumverbindung VI so rasch in I umlagert, daß sie sich nicht mehr nachweisen läßt, liegt zweifellos (vgl. S. 246) an dem größeren Lösungsvermögen und der höheren Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks im Vergleich zu Benzol. Daß die Gesamtmenge an I in diesem Versuch trotzdem so klein bleibt, erklärt sich daraus, daß in dem Gleichgewicht



infolge der hohen Acidität des Acetylens die linke Seite sicherlich sehr stark begünstigt ist.

Es ist zu erwarten, daß sich die vorstehend beschriebene Umlagerungs- bzw. Aufbaureaktion verallgemeinern und der Synthese der gerade oft schwer zugänglichen o-substituierten Phenole bzw. ihrer Äther nutzbar machen läßt. Wir setzen die Arbeiten, so bald wir dazu in der Lage sind, fort.

---

[1]) M. **35**, 319 (1914).
[2]) Soc. **1938**, 894.
[3]) Am. Soc. **61**, 109 (1939).

Versuchsteil.

Diphenyläther und Phenylnatrium.

Das Phenylnatrium stellte man nach der einfachen Vorschrift von Bockmühl und Ehrhart[1]) aus Chlorbenzol und Natrium in der jeweils erforderlichen Menge im Schlenkschen Rohr in Benzol her. Nach dem Schütteln über Nacht ließ man absitzen, dekantierte das überstehende Benzol ab und wusch unter Stickstoff mehrfach mit absolutem Benzol nach, um das mitentstandene Biphenyl völlig zu entfernen. Nach Zufügen des D.Ä. (wenn nicht besonders vermerkt, verwandten wir auf 0,14 Mol D.Ä. die aus 0,2 Mol Chlorbenzol + 0,42 At Natrium bereitete Menge Na-ph.) schmolz man wieder zu und schüttelte in einer elektrisch heizbaren Schüttelvorrichtung. Nach vorsichtiger Zersetzung mit Methanol und Wasser trennte man die alkalische Schicht ab und wusch mit 2n Natronlauge und Wasser nach. Die alkalischen Auszüge lieferten nach Ansäuern, Ausäthern und Vakuumdestillation eine Fraktion vom Siedep.$_{14}$ 79—82°, die in allen Eigenschaften mit Phenol identisch war, und eine weitere vom Siedep.$_{14}$ 145—150°, die erstarrte und, aus Petroläther umkrystallisiert, Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 58° bildete und mit o-Phenylphenol (I) keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

15,465 mg Subst.: 47,98 mg CO_2; 8,08 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O$ Ber. C 84,7 H 5,93 Gef. C 84,61 H 5,84.

Der benzolischen Schicht entzog man dann durch Claisensche Kalilauge einen weiteren phenolischen Anteil, der einheitlich bei 230—235° (14 mm) siedete und aus Alkohol in langen schönen Prismen vom Schmelzp. 101° anfiel. Keine Depression mit synthetischem 2,6-Diphenylphenol (IV). Das Phenol lieferte den gleichen, weiter unten beschriebenen Methyläther vom Schmelzp. 42° wie IV.

(Phenol Schmelzp. 101°). 4,799 mg Subst.: 15,425 mg CO_2, 2,47 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,66 H 5,76.

[1]) I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 633083, C. **1937**, II. 1082; F.P. 736428, C. **1933**, II, 2193.

Der Neutralteil lieferte bei der Vakuumdestillation zunächst einige Biphenylkryställchen, dann bei 135—145° (12 mm) *Diphenyläther*, der beim Abkühlen erstarrte und bei den verschiedenen Versuchen Schmelzpunkte zwischen 19,5 und 22° zeigte. Der Biphenylgehalt dieser Destillate kann höchstens 15 Proc. betragen haben, denn eine Mischung von 10 Proc. Biphenyl und 90 Proc. D.Ä (Schmelzp. 27,5°) zeigte den Schmelzp. 23,8°, eine solche mit 20 Proc. Biphenylgehalt schmolz bei 17,9°.

Die nächsthöhere Fraktion ging bei 198—205° (12 mm) über, erstarrte bei Zimmertemperatur, schmolz roh bei 45—46° und bildete nach Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Methanol Nadeln vom Schmelzp. 49,5°. Mit synthetisch bereitetem *2-Phenoxybiphenyl* (II) zeigte sie keine Depression und lieferte mit Salpetersäure das gleiche, weiter unten beschriebene mono-Nitroderivat vom Schmelzp. 149°.

4,672 mg Subst.: 15,09 mg CO_2, 2,43 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 88,09 H 5,82.

Eine weitere kleine Fraktion ging noch unter Hinterlassung eines geringfügigen harzigen Rückstandes bei 224 bis 230° (12 mm) über; aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 116°. Mit synthetisch bereitetem *Di-2-biphenyläther* (III) vom gleichen Schmelzpunkt zeigte die Substanz keine Depression, wohl aber mit dem Phenyläther (V) des 2,6-Diphenylphenols, der bei 119° schmolz.

4,921 mg Subst.: 16,095 mg CO_2, 2,53 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,63 Gef. C 89,20 H 5,75.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ausbeuten in Mol-Proc. Die Substanzen II, III und IV sind zusammen angegeben; wir fanden, soweit untersucht, ihr gegenseitiges Mengenverhältnis einigermaßen konstant und dem im theoretischen Teil angegebenen Beispiel entsprechend. Zur Anwendung kam auf das aus 0,2 Mol Chlorbenzol und 0,42 At Natrium erhaltene Na-ph. 0,14 Mol D.Ä. Beim vorletzten Versuch ist der Na-ph.-Überschuß noch etwas größer (0,125 Mol D.Ä.). Beim letzten Versuch kam dagegen D.Ä. im Überschuß (0,35 Mol) zur Anwendung.

Tabelle 1.

Erhitz.-dauer Std.	Temp. °	Phenol %	I %	II, III, IV zusammen %	D.Ä. %	Fehlbetrag %
3	50	22	25	18,8	28,6	5,6
8	50	26	35	20,5	10,5	7,5
12	50	nicht isoliert	42,5	18,8	4,2	—
9,5	60	30,5	38	15,8	10,8	5,0
6	72	23,6	45,4	15,8	5,9	9,3
8	60—65	26,4	45,5	21	4,7	4,0
8	60—65	14,3	22	11	46,3	6,4

Nachweis des o-Natrium-diphenyläthers (VI).

Man schüttelte 17 g D.Ä. mit überschüssigem Na-ph. in Benzol im Schlenkrohr 3 Stunden bei 6°, leitete unter Eiskühlung 2 Stunden lang trockenes CO_2 ein, fügte etwas Methanol und Wasser zu, leitete weiter CO_2 durch, entfernte die benzolische Schicht, säuerte die wäßrige an, ätherte aus und kochte den Rückstand des getrockneten Ätherauszuges 4 Stunden mit Methanol–Schwefelsäure. Das auf übliche Weise erhaltene Estergemisch lieferte nach einem Vorlauf von Methylbenzoat 2,2 g (10 Proc. d. Th.) eines Esters vom Siedep.$_1$ 135—140°, der nach der Verseifung *o-Phenoxybenzoesäure* lieferte, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 113° schmolz und durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in *Xanthon* vom Schmelzp. 173° (aus Alkohol) überging (Mischprobe).

2-Phenoxybiphenyl (II) und Natriumphenyl.

Zu einer aus 19 g Chlorbenzol und 8,3 g Natrium bereiteten und biphenylfrei gewaschenen Suspension von Na-ph. in Benzol fügte man die konz. benzolische Lösung von 21 g (0,085 Mol) II, schmolz i. V. zu und schüttelte 3 Stunden bei Zimmertemperatur, sodann 6 Stunden bei 64°. Nach Zersetzung mit etwas Methanol und Wasser arbeitete man auf wie beim D.Ä. beschrieben. Die mit wäßriger Natronlauge erhaltenen Auszüge lieferten keine nachweisbare Menge

von Phenol; bei der Destillation gingen ohne Vorlauf und nahezu rückstandslos 3,2 g (0,019 Mol) *o-Oxybiphenyl* vom Siedep.$_{15}$ 151—153° über, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 58° schmolzen. Der mit Claisen-Lauge erhaltene Auszug lieferte unter Hinterlassung eines geringfügigen Rückstandes 8,2 g eines Destillates vom Siedepunkt$_{15}$ 226—230°, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 101° schmolz und mit IV keine Depression zeigte.

Der Neutralteil lieferte bei der Destillation (0,08 mm) zunächst eine Spur Biphenyl, dann bei 140—155° 1 g (0,004 Mol) Ausgangsmaterial und bei 175—185° 7,2 g (0,022 Mol) Hauptlauf, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 115,5—116° schmolz und mit synthetisch bereitetem III keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Bei der Destillation hinterblieb nur eine Spur Harz. Die Mutterlaugen der hier gewonnenen Substanzen schieden beim Stehen jeweils das gleiche Material aus.

2-Phenoxybiphenyl (II).

Aus getrocknetem, in Alkohol hergestelltem o-Phenylphenolkalium und Brombenzol bzw. aus Kaliumphenolat und 2-Jodbiphenyl und etwas Kupferpulver im Bombenrohr (8 Stunden) bei 210—220°; Siedepunkt$_{14}$ 200—201°, Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Alkohol 49,5°.

4,39 mg Subst.: 14,16 mg CO_2, 2,26 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,97 H 5,76.

x-Nitro-2-phenoxybiphenyl. Durch 1-stündiges Erwärmen von 0,5 g II mit 1 ccm konz. HNO_3 in 5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Aceton und Eisessig, farblose Blättchen vom Schmelzp. 149°.

5,83 mg Subst.: 0,262 ccm N (23,7°, 755 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,82 Gef. N 5,13.

2-(4'-Nitrophenoxy)-biphenyl. Aus o-Oxybiphenylkalium und p-Nitrobrombenzol nach Ullmann, aus Eisessig schwachgelbe Nadeln vom Schmelzp. 87,5°.

3,804 mg Subst.: 0,165 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,82 Gef. N 4,95.

3-Phenoxybiphenyl.

Aus Phenolkalium und 3-Jodbiphenyl (dargestellt aus 3-Nitro-4-aminobiphenyl über 3-Nitro- und 3-Aminobiphenyl) nach Ullmann bei 200°, Siedep.$_{14}$ 196—200°, erstarrte in Eis, Schmelzp. 14—16°.

4,719 mg Subst.: 15,22 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,96 H 5,88.

4-Phenoxybiphenyl.

Aus p-Oxybiphenylkalium und Brombenzol nach Ullmann im Bombenrohr bei 210°, Siedep.$_{14}$ 222°, aus Alkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 68°.

4,589 mg Subst.: 14,77 mg CO_2, 2,33 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,78 H 5,68.

Di-2-biphenyläther.

Aus o-Jodbiphenyl und o-Oxybiphenylkalium nach Ullmann bei 210—220°, Siedep.$_{0,05}$ 155—165°, aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 116°.

5,15 mg Subst.: 16,86 mg CO_2, 2,68 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,63 Gef. C 89,29 H 5,82.

Synthese des 2,6-Diphenylphenols (IV).

Die zur Darstellung des Nitromalonaldehyd-natriums[1]) erforderliche Mucobromsäure wird am vorteilhaftesten nach Simonis[2]) aus Furfurol und Brom hergestellt. Die Umsetzung mit Natriumnitrit in wäßrigem Alkohol liefert wechselnde Ausbeuten; es ist zweckmäßig, möglichst wenig Wasser anzuwenden, z. B. auf 10 g $NaNO_2$ und 10 g Mucobromsäure 20 ccm Wasser und 35 ccm Alkohol; sobald die Temperatur, die 50—55° erreicht, wieder sinkt, stellt man in schwache Kältemischung. Reinigung durch Lösen in möglichst wenig warmem Wasser und Fällen mit Alkohol. Die Kondensation durch Schütteln mit Dibenzylketon in wäßrig alkoholischer Natronlauge nach Hill[1]) erfolgt glatt. Die Nitroverbindung kommt aus Eisessig in derben Spießen vom Schmelzpunkt 136°. Wir reduzierten sie mit Zinnchlorür in ätherischer Salzsäure, filtrierten das Zinndoppelsalz ab, wuschen dieses mit etwas konz. Salzsäure und trugen es in überschüssige 6 n-Natronlauge ein. Das nach Erwärmen, Umrühren und Wiederabkühlen ausgeschiedene Natriumsalz nahm man in Alkohol auf, leitete CO_2 ein und fällte das Aminophenol mit Wasser nach. 2,6 g des bei 146—148° schmelzenden Rohproduktes digerierte man in 20 ccm Alkohol und fügte 2,5 ccm konz. Schwefelsäure zu, worauf Lösung erfolgte. Unter Eiskühlung tropfte man unter Schütteln 0,73 g $NaNO_2$ in 2 ccm Wasser zu, ließ $^1/_2$ Stunde in

[1]) Am. **22**, 89 (1899); **24**, 5 (1900); B. **33**, 1241 (1900).

[2]) B. **32**, 2085 (1899).

Eiswasser stehen, erwärmte $^1/_2$ Stunde auf 40°, destillierte dann den Rest des Acetaldehyds und einen Teil des Alkohols ab und ätherte nach Zugabe von Wasser aus. Beim Ausschütteln des Äthers mit Natronlauge schied sich ein in beiden Schichten unlösliches, wohl aus chinoiden Nebenprodukten stammendes dunkles Harz ab, das verworfen wurde. Nach Zugabe von Petroläther schüttelte man die Ätherlösung mit Claisenscher Kalilauge aus und destillierte den dunkelroten Rückstand des nach Ansäuern gewonnenen Ätherauszuges i. V. Ohne Vorlauf ging ein fast farbloses Destillat (0,9 g) vom Siedep.$_{11}$ 215—220° über, das erstarrte und, aus Petroläther und 90-proc. Alkohol umkrystallisiert, Prismen vom Schmelzp. 101° bildete, die in kaltem Alkohol, Methanol und Petroläther wenig löslich waren.

13,892 mg Subst.: 44,77 mg CO_2, 7,50 mg H_2O.
$C_{16}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,73 Gef. C 87,89 H 6,04.

Phenyläther (V). Aus der Kaliumverbindung von IV durch 8-stündiges Erhitzen mit Brombenzol und etwas Kupferpulver im Bombenrohr auf 230°. Nach Hochvakuumdestillation und Umkrystallisieren aus Alkohol derbe Prismen vom Schmelzp. 119°.

5,11 mg Subst.: 16,70 mg CO_2, 2,64 mg H_2O.
$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,63 Gef. C 89,13 H 5,78.

Methyläther. Durch 2-stündiges Kochen von IV mit 1 Äqu. alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl; aus Methanol unter Eiskühlung kleine harte Prismen vom Schmelzp. 42°.

5,71 mg Subst.: 18,37 mg CO_2, 3,12 mg H_2O.
$C_{19}H_{16}O$ Ber. C 87,6 H 6,20 Gef. C 87,74 H 6,12.

Über Chinovasäure. VIII;

von *Werner Schmitt* und *Heinrich Wieland.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

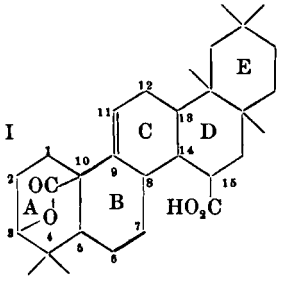
(Eingelaufen am 3. Oktober 1939.)

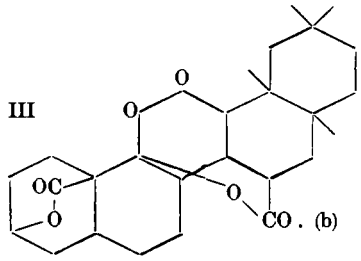
Der Abbau von Novachinon.

In der letzten Mitteilung[1]) wurde für Novachinon eine Struktur in Vorschlag gebracht, die mit einem kleinen Unterschied der nachstehenden Formel III entspricht. Der Unter-

[1]) H. Wieland u. H. Schlenk, A. **539**, 242 (1939).

schied besteht darin, daß wir die Carboxylgruppe b statt an C_7 an das als gleichberechtigt diskutierte C-Atom 15 verlegt haben. Gleichzeitig haben wir, aus Gründen, die gleich zur Sprache kommen werden, die Doppelbindung der Novasäure (I) und damit den Lactonring, den die Carboxylgruppe b bildet, an eine andere Stelle des kondensierten Ringsystems gebracht. Novachinon, ein gelb gefärbtes Diketon $C_{30}H_{40}O_6$, entsteht in glatter Reaktion durch energische Oxydation von Novasäure (I) mit Chromtrioxyd. Durch Oxydation von Novasäure mit Permanganat konnte eine Vorstufe des Novachinons, eine farblose 1-basische Säure $C_{30}H_{42}O_6$, gefaßt werden[1]), aus der mit Chromsäure jenes Diketon entsteht.



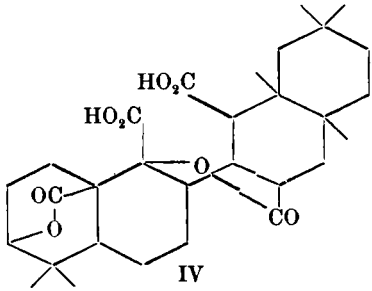


Daneben isolierte man in geringer Menge eine isomere Säure[2]), die auch unter den Nebenprodukten der energischen Chromsäure-oxydation von Novasänre aufgefunden wurde, die also offenbar nicht zu Novachinon weiter oxydiert wird. Die Formel II kann die Bildung dieser beiden Säuren aus Novasäure gut erklären, wobei man die Isomerie auf *cis-trans*-Lage der OH-Gruppe zurückführen könnte.

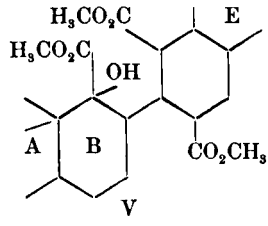
[1]) A. **522**, 197 (1936). [2]) A. **522**, 208 u. 209 (1936).

Das Novachinon verrät seine Natur als o-Diketon durch zwei typische Reaktionen. Durch Alkalien erfährt es ungemein leicht eine Benzilsäureumlagerung zu einer Cyclopentanol-carbonsäure[1]), Hydroperoxyd bewirkt eine Aufspaltung des mittleren Ringes und es entsteht aus Novachinon eine Dicarbonsäure $C_{30}H_{42}O_8$, die gleichzeitig noch die ursprünglichen 2 Lactongruppen enthält[2]). Für sie leitet sich Formel IV ab.

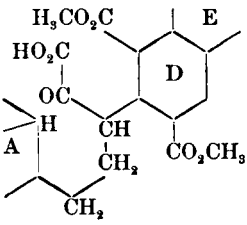
Diese Dicarbonsäure ließ sich durch Abänderung des früher angewandten Verfahrens in so guter Ausbeute gewinnen, daß ihr Abbau in Angriff genommen werden konnte. Sie geht beim Erhitzen leicht in ein Anhydrid über, eine Eigenschaft, die bei 1,6-Dicarbonsäuren ähnlicher Struktur, wie sie beim Abbau der Gallensäuren aufgetreten sind, wohl bekannt ist. Aus dem Dimethylester dieser Säure wird



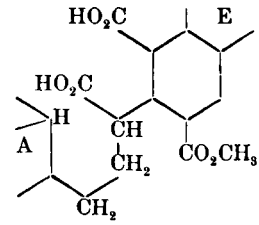
IV



V



VI



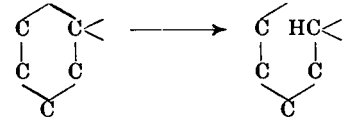
VII

schon durch gelinde Alkaliwirkung eine Monocarbonsäure gebildet, in der die beiden Estergruppen noch vorhanden sind. Das neue Carboxyl muß also aus der Aufspaltung eines der beiden Lactonringe hervorgegangen sein und man hatte den Diester einer Oxysäure als Reaktionsprodukt

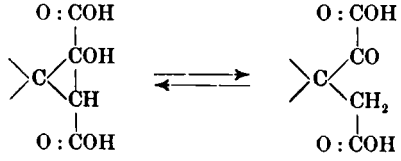
[1]) A. **479**, 181 (1930). [2]) A. **522**, 197 (1936).

zu erwarten. Da indes der mit Diazomethan bereitete Trimethylester, dem Formel V zukommen sollte, kein aktives Wasserstoffatom anzeigte, mußte nach einer anderen Formel Umschau gehalten werden. Den Weg zu ihr wies das Verhalten einer durch partielle Verseifung des Triesters gewonnenen isomeren Diestersäure gegen konz. Schwefelsäure. Deren Einwirkung führt schon bei mäßiger Temperatur glatt zur Abspaltung von Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Bildung einer neuen Carboxylgruppe nach dem Schema: $—CO.CO_2H \longrightarrow —CO_2H + CO$.

Diese Vorgänge zeigen an, daß der primär zu erwartende Triester V (bzw. sein Vorprodukt) sich unter Öffnung von Ring B zum *α*-Ketotriester isomerisiert hat, der partiell zum *α-Ketosäurediester* VI verseift wurde. Dieser ist dann weiter zu VII abgebaut worden. An sich könnte diese Ringöffnung ebenso gut zwischen C_8 und C_9 erfolgt sein; aber das ist deswegen ausgeschlossen, weil die Endsäure (VII) kein Malonsäuresystem enthält, was bei der anders gerichteten Aufspaltung der Fall sein müßte. Vorbilder für eine derartige Ringspaltung finden sich in den Arbeiten von P. Rabe über die Primärprodukte der Knoevenagelschen Ringkondensation, die sich wieder zu offenen Ketonen zurück-



spalten[1]), ferner auf dem Gebiet der von J. Thorpe und Mitarbeitern untersuchten Ring-ketten-Tautomerie, z. B.[2])



[1]) A. **323**, 89 (1902). [2]) Soc. **1929**, 1683, 2865.

Der Ester der Lactontricarbonsäure (VII), zu dem wir so gelangt sind, geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Säure-anhydrid über. Spaltet man dieses Anhydrid durch gelinde Alkaliwirkung wieder auf, so gewinnt man nicht die Ausgangssäure zurück, sondern eine isomere Dicarbonsäure, von der sich auch nicht der gleiche Trimethylester wie von VII ableitet. Dagegen wird durch Wasserentzug das Säureanhydrid wieder gebildet. Diese Erscheinungen sind dadurch zu erklären, daß man bei der ersten Säureanhydridbildung Umlagerung des primären Lactontricarbonsäure-monomethylesters (VII) aus der *trans-* in die *cis*-Lage annimmt; die isomere Dicarbonsäure hat dann als die *cis*-Verbindung zu gelten.

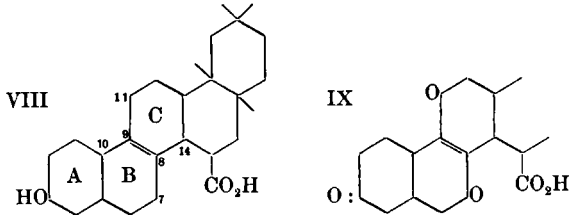
Über die gelben Derivate der Chinovasäure.

Was die Chemie der Chinovasäuregruppe von derjenigen der übrigen Triterpene unterscheidet, ist das Auftreten *gelber* Oxydationsprodukte, die ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen aus zahlreichen Derivaten gewonnen worden sind. Es sind zwei scharf voneinander abgegrenzte Arten von Verbindungen, die dabei auftreten. Von Derivaten aus, die die beiden Carboxyle der *Chinovasäure* noch enthalten[1]), gelangt man zu o-Diketonen, im wichtigsten Beispiel, von der Novasäure aus, zum Novachinon. Dagegen sind die gelben Diketone, die sich von der *Brenzchinovasäure* ableiten, dadurch charakterisiert, daß ihre beiden CO-Gruppen in einem System $O{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}O$ stehen. Wir finden nirgends eine Angabe darüber, daß aus anderen Verbindungen der Triterpen-Gruppe analoge Derivate der einen oder der anderen Art erhalten worden sind.

Die Verschiedenheit der Reaktionsweise zwischen Chinovasäure und Brenzchinovasäure führen wir auf die verschiedene Lage der Doppelbindung in den beiden Grundsystemen zurück[2]). Wenn wir in den an der Doppelbindung reaktionsfähigen Derivaten der Chinovasäure die Doppel-

[1]) A. **479**, 180, 183, 184 (1930).
[2]) A. **539**, 249 (1939).

bindung wie in Formel I in 9,11-Stellung annehmen, so bereitet die Ableitung der Bildung der o-Diketone, wie sie am Novachinon durchgeführt wurde, keinerlei Schwierigkeiten. Nach der thermischen Zersetzung von Chinovasäure aber hat die entstandene Brenzchinovasäure nicht nur das Carboxyl a verloren, sondern, wie wir glauben, auch eine Verlagerung der Doppelbindung erfahren. Formel VIII für Brenzchinovasäure, mit der Doppelbindung zwischen C_8 und C_9 erfüllt die Forderung der Nachbarschaft zweier CH_2-Gruppen und erklärt so das Auftreten der gelben Triketosäure $C_{29}H_{40}O_5$ (IX) bei der Oxydation von Brenzchinova-



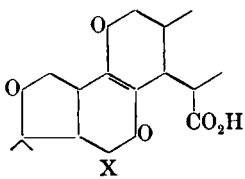
säure. Die doppelt ungesättigte Säure $C_{29}H_{44}O_3$, die aus dem Bromlacton der Brenzchinovasäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten wird, läßt sich zu der gleichen Triketosäure (IX) oxydieren wie Brenzchinovasäure selbst[1]). Ob die beiden Doppelbindungen der Diensäure zwischen 9,11 und 8,14 oder zwischen 9,10 und 7,8 liegen, ist ungewiß. Beide Formeln lassen die Oxydation zur gelben Säure (IX) verstehen.

In naher Beziehung zu der gelben Diketosäure $C_{29}H_{40}O_5$ (IX) muß nach dem, was wir jetzt wissen, eine Verbindung stehen, die in der IV. Mitteilung[2]) beschrieben, aber zu jener Zeit irrtümlich aufgefaßt worden ist. Man hatte das Bromlacton aus Brenzchinovasäure mit Chromsäure oxydiert und über die Ketoverbindung einen äußeren Ring unter Bildung zweier Carboxylgruppen aufgespalten.

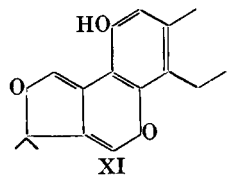
[1]) In beiden Fällen erhält man nach dem Schutz der ursprünglichen OH-Gruppe durch Acetylierung die IX entsprechende, auch gelbe 3-Acetoxy-Verbindung und daraus durch Verseifung die gelbe Oxydiketosäure $C_{29}H_{42}O_6$.

[2]) Wieland u. Kraus, A. **497**, 140 (1932).

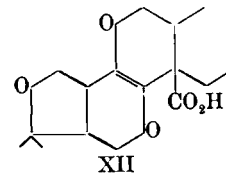
Ebenso wie das Bromlacton selbst durch Pyridin in die vorhin erwähnte Brenzchinovadiensäure umgewandelt wird, geht auch sein Oxydationsprodukt in eine doppelt ungesättigte Tricarbonsäure $C_{29}H_{42}O_6$ über. Thermische Zersetzung schließt den geöffneten äußeren Ring zum Keto-5-Ring und die Keto-monocarbonsäure $C_{28}H_{40}O_3$, zu der wir so gekommen sind, wurde mit Chromsäure zu einer *gelben* Säure oxydiert, in der wir jetzt das Ebenbild unsrer alten Säure $C_{29}H_{40}O_5$ sehen. Danach müßte sie die empirische Formel $C_{28}H_{38}O_5$ haben, während früher eine Formel $C_{28}H_{40}O_5$ für sie angenommen worden war. Die Analysenzahlen stimmen in der Tat besser auf die erste, wasserstoffärmere Formel und wir stehen nicht an, in Anlehnung an die Formulierung IX, dieser zweiten gelben Säure die Konstitution X zu erteilen.



X



XI



XII

In den beiden Säuren IX und X ist die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe gegenüber der Brenzchinovasäure *sehr deutlich* vermindert. Die früher als „Ketolacton-carbonsäure" aufgefaßte Säure, für die wir jetzt die Formel X diskutieren, spaltet bei 290° glatt CO_2 ab. Das neutrale Reaktionsprodukt $C_{27}H_{38}O_3$ ist farblos und auch die Diketosäure IX liefert unter ebenso leicht erfolgender CO_2-Abspaltung eine farblose, neutrale Verbindung $C_{28}H_{40}O_3$. Allerdings haben wir von dieser, bereits von A. Hartmann[1]) dargestellten Substanz, obwohl sie sehr schön krystallisiert, noch keine gut stimmenden Analysenwerte erhalten und dies war der Grund, warum wir bisher nicht auf sie eingegangen sind.

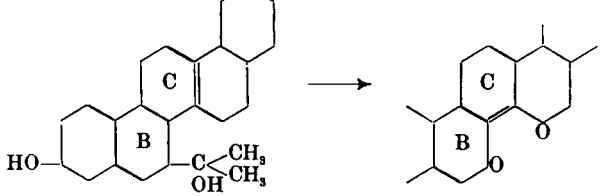
Die Haftfestigkeit des Carboxyls zeigt sich noch weiter vermindert in Derivaten der Säure X, die bereits in der IV. Mitteilung beschrieben sind. Wir wollen eine Reaktion herausgreifen, die besonders charakteristisch ist: Die gelbe Säure X läßt sich mit Brom in ein gelbes Trisubstitutions-

[1]) Dissertation München 1939, S. 68.

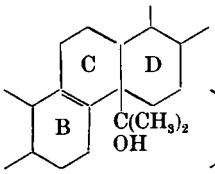
produkt überführen, in dem die 3 Bromatome wahrscheinlich in α-Stellung zu den 3 C=O-Gruppen sich befinden. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali wird daraus alles Brom als HBr, *gleichzeitig aber auch Kohlendioxyd*, abgespalten. Von der Verbindung $C_{27}H_{32}O_3$, die man so erhält, wurde schon früher angenommen, daß sie einen aromatischen Ring enthalte und ein Phenol sei. Denn bei der Bromierung tritt in sie ein Atom Brom ein, das so fest gebunden ist, daß es 2-stündigem Erhitzen der Bromverbindung mit 25-proc. methylalkoholischem Kali widersteht. Für dieses Phenol würde sich die Formel XI ableiten. Aber wie kommt es, daß bei seiner Bildung Kohlendioxyd abgespalten wird?

Zwischen der Entstehung des aromatischen Ringes und der Abspaltung der Carboxylgruppe wird man mit Recht einen Zusammenhang suchen. Er läßt sich schwer finden, wenn man die Annahme der sekundären Bindung des Carboxyls aufrecht erhält, so wie wir sie bisher formuliert haben. Wohl aber wird dieser Zusammenhang verständlich, wenn wir das Carboxyl an das angulare C_{14} verlegen und damit Formel X nach XII verändern. Man erkennt leicht, daß das Tribromderivat von XII die der Aromatisierung eines Ringes zum Opfer fallende Carboxylgruppe enthält, und daß die Entstehung von XI aus XII plausibel ist.

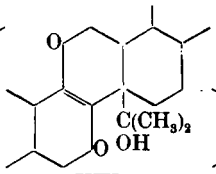
Diese neue Deutung früherer Versuche greift die von uns vertretene Auffassung von der sekundären Haftung der Carboxylgruppe energisch an und wir müssen dazu Stellung nehmen. Wir hatten das durch Grignardierung von Brenzchinovasäureester gewonnene Dimethylcarbinol mit Chromsäure oxydiert und dabei in mäßiger Ausbeute ein gelbes Diketon $C_{28}H_{40}O_3$ isoliert. Seine Bildung hatten wir gemäß dem nachstehenden Schema formuliert, also angenommen,



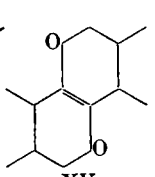
daß die Carbinolgruppe zum Ring hin aboxydiert wurde. Nachdem wir auf die wechselnde Haftfestigkeit von Carboxyl b aufmerksam geworden sind, hat auch eine andere Betrachtung des Vorgangs ihre Berechtigung, bei der das Carboxyl *angular* gebunden angenommen wird. Man könnte sich vorstellen, daß das Carbinol (XIII) von Chromsäure zu demselben gelben Diketonsystem (XIV) oxydiert wird wie Brenzchinovasäure selbst.



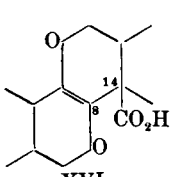
XIII



XIV



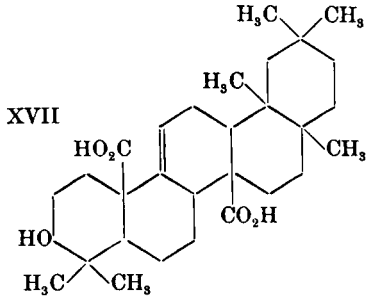
XV



XVI

Es ist nun denkbar, daß bei der energischen Oxydation der Carbinolgruppe das aus ihr hervorgehende Carboxyl im Gange der Reaktion abgespalten wird. Das Diketon XV, das sich auf diese Weise ableitet, sollte nun identisch sein mit dem Produkt der thermischen Zersetzung der gelben Säure $C_{29}H_{42}O_5$, der im Rahmen dieser Diskussion Formel XVI zu geben ist. Dieses Produkt ist aber, wie schon erwähnt wurde, farblos und mit dem aus dem Dimethylcarbinol durch Oxydation gewonnenen gelben Diketon keineswegs identisch. Daß mit der Abspaltung von CO_2 aus XVI eine Wanderung der Doppelbindung nach 8,14 verbunden sei, kann vermutet, jedoch vorerst nicht bewiesen werden.

XVII



Trotz einiger noch bestehender Unklarheiten sehen wir in der Formel XVII das mit den bisher untersuchten

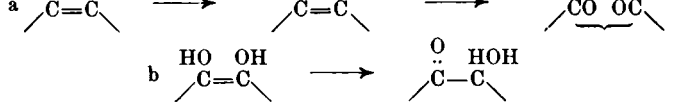
Reaktionen am besten übereinstimmende Strukturbild der Chinovasäure.

Über einige Reaktionen von Novachinon.

Während Novachinon unter der Einwirkung von Alkalien sofortige Benzilsäure-Umlagerung erfährt, wird es durch Ammoniak in das gut krystallisierte, farblose *Monimin* übergeführt, das man mit Säure wieder zurückspalten kann.

Ehe die Methode der Aufspaltung von Novachinon mit Hydroperoxyd ausgearbeitet war, bestand der Plan, Dihydronovachinon zu methylieren und den Endioläther mit Ozon zum Dicarbonsäureester aufzuspalten (a).

Es ist aber nicht gelungen, das Endiol, das durch Eisenchloridreaktion, Löslichkeit in Alkali und leichte Rückverwandlung in Novachinon einwandfrei als solches charakterisiert ist, zu methylieren. Wir erhielten vielmehr eine mit dem Endiol isomere, wie dieses farblose, der Eisenchloridreaktion nicht fähige gegen Brom beständige und in Alkalien unlösliche Verbindung. Bei der Zeisel-Bestimmung wird kein Methyl abgespalten, Oxydation mit Chromsäure führt zum Novachinon zurück. Seinem Verhalten nach kann die isomere Verbindung nichts anderes sein als das *Oxyketon*, zu dem das Endiol umgelagert wurde (b).



Eine katalytische Wirkung ähnlicher Art ist unseres Wissens beim Diazomethan noch nicht beobachtet worden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Dilacton-dicarbonsäureanhydrids.

Eine Lösung von 1 g Novachinon in 150 ccm Äthanol wird bei 0° rasch hintereinander mit 4 ccm stabilisiertem Perhydrol (Merck, Tropenpackung) und einer Lösung von 400 mg KOH in 12 ccm C_2H_5OH versetzt. Nach 20 Sekunden ist die Lösung unter schwacher Gasentwicklung entfärbt.

Zur Vernichtung des Hydroperoxyds gibt man sodann einen Überschuß von schwefliger Säure zu und dampft den Alkohol i. V. bei 30—40° ab. Man versetzt mit Äther, trennt von der wäßrigen Phase ab und schüttelt den Äther erschöpfend mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung aus. Der Rückstand im Äther beträgt nicht mehr als 50 mg. Die Natriumbicarbonatlösung wird angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgedampft. Zu dem Rückstand gibt man in der Kälte einige ccm Acetanhydrid. Nach einigen Minuten erscheinen die Nadeln der Dilacton-dicarbonsäure (Schmelzpunkt 285°, Hartmann 287°). Es ist nicht vorteilhaft, diese abzusaugen, sondern man wartet bis die Krystalle sich wieder auflösen und an ihrer Stelle die sehr derben Prismen des Dilacton-dicarbonsäureanhydrids erscheinen. Nach 24 Stunden kann man absaugen und im Vakuumexsiccator die Acetanhydridlösung einengen. Die Ausbeute beträgt 80—90 Proc. der Theorie. Die Krystalle schmelzen nach Umkrystallisation aus Essigester bei 260° (Schäumen).

3,777 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 9,700 mg CO_2, 2,687 mg H_2O.
$C_{30}H_{40}O_7$ (512) Ber. C 70,27 H 7,87 Gef. C 70,04 H 7,96.

Benutzt man zur Spaltung reinstes Hydroperoxyd (Merck, pro analysi), so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. Man beobachtet eine sehr kräftige O_2-Entwicklung und findet, daß das Novachinon etwa zur Hälfte zu Dihydro-novachinon hydriert und zur Hälfte zur Dilacton-dicarbonsäure gespalten ist. In neutraler Lösung tritt nur die hydrierende Wirkung in Erscheinung: Löst man Novachinon in Dioxan und läßt bei 100° H_2O_2 einwirken, so ist nach $^1/_2$ Stunde das Novachinon vollständig zu Dihydro-novachinon hydriert.

Dilacton-dicarbonsäure-dimethylester.

Das Säureanhydrid wird von verdünnter methylalkoholischer Kalilauge, der noch Wasser zugefügt sein kann, in der Kälte gespalten. Man säuert an, verdünnt mit viel Wasser und schüttelt mit Äther aus. Nach Zugabe eines Überschusses von Diazomethan läßt man einige Stunden stehen. Aus dem Äther kann man alsdann den Dilacton-dicarbonsäureester krystallisieren und durch Umkrystallisation aus Methanol reinigen. Schmelzp. 240° (Hartmann 242°). Oft bleibt ein erheblicher Teil der Substanz als farblose Schmieren zurück. Er wird erneut mit methyl-

alkoholischer Kalilauge in der Kälte behandelt. Das dabei gebildete Salz krystallisiert sofort. Es wird angesäuert und wie vorher mit Diazomethan verestert.

Monolacton-tricarbonsäure-trimethylester.

Dilacton-dicarbonsäureester wird mit 1 n-methylalkoholischer Kalilauge einige Minuten auf dem Dampfbad erwärmt. Alsdann ist die gesamte Menge in eine Säure übergeführt, denn nach Zugabe von Wasser wird die Lösung nicht getrübt. Man säuert an, nimmt in Äther auf und versetzt mit überschüssiger Diazomethanlösung. Nach einigen Stunden kann man die prismatischen Blättchen des Monolactontricarbonsäureesters isolieren. Sie werden aus Methanol und Äthanol umkrystallisiert und haben einen Schmelzpunkt von 180°.

3,906 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 9,631 mg CO_2, 2,955 mg H_2O. — 3,845 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 4,442 mg AgJ.

$C_{33}H_{50}O_9$ (590)	Ber.	C 67,07	H 8,54	OCH_3 15,75
	Gef.	„ 67,25	„ 8,46	„ 15,87.

Es ist bemerkenswert, daß der Schmelzpunkt der an der Luft und im Licht aufbewahrten Krystalle mit der Zeit beträchtlich sinkt. Die Verbindung ist beständig gegen Brom und zeigt keine Färbung mit konz. Schwefelsäure oder $FeCl_3$ in Alkohol. Die Substanz wird nach $1^1/_2$-stündigem Kochen in Acetanhydrid oder in $SOCl_2$ mit PCl_5 nicht verändert; ebenso konnte nach kurzem Erwärmen in konz. Schwefelsäure Ausgangsmaterial isoliert werden. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff zeigte auch bei 90° überhaupt keine Methanentwicklung.

Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig.

250 mg Monolacton-tricarbonsäureester wurden in 10 ccm Eisessig mit 2 g Zinkstaub 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit Wasser gefällt, in Chloroform aufgenommen und mit NaOH der im Chloroform gelöste Eisessig entfernt. Das Chloroform wird abgedampft und in gleichem Maße Methanol zugegeben. Dabei erscheinen die Prismen des Reduktionsproduktes. Sie werden aus Aceton umkrystallisiert und zeigen einen Schmelzpunkt von 238°. Die Verbindung

ist in Äther bemerkenswert schwer löslich und zeigt keine Färbung mit Tetranitromethan oder konz. Schwefelsäure.

3,750 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 9,480 mg CO_2, 2,995 mg H_2O.

$C_{33}H_{50}O_8$ (574)	Ber.	C 68,99	H 8,78
$C_{33}H_{52}O_8$ (576)	Ber.	„ 68,70	„ 9,09
	Gef.	„ 68,95	„ 8,94.

Bei der Reduktion wurde also die Ketogruppe zur Alkoholgruppe reduziert und alsdann unter Bildung eines α,β-ungesättigten Esters Wasser abgespalten. Wenn die Formel $C_{33}H_{52}O_8$ richtig ist, dann wurde diese Doppelbindung außerdem noch hydriert.

Bildung der α-Ketosäure (VI).

Erhitzt man den Monolacton-tricarbonsäureester in 1 n-methylalkoholischer Kalilauge einige Minuten auf dem Dampfbad, so ist die Substanz quantitativ in eine Säure übergeführt. Man verdünnt mit viel Wasser, säuert an und nimmt in Äther auf. Die Säure kann mit $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt werden. Sie krystallisiert aus Äther in Nadeln und wird aus Methanol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt ist unscharf, da die Krystalle Lösungsmittel enthalten. Er liegt bei 140—150° (Schäumen). Nach dem Trocknen bei 100° im Hochvakuum zeigt die Substanz einen scharfen Schmelzpunkt von 183° (klare Schmelze).

4,047 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 9,884 mg CO_2, 2,972 mg H_2O. — 3,398 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 2,685 mg AgJ.

$C_{32}H_{48}O_9$ (576)	Ber.	C 66,62	H 8,39	OCH_3 10,75
	Gef.	„ 66,61	„ 8,21	„ 10,44.

Kocht man den Monolacton-tricarbonsäureester 3 Stunden in 1 n-methylalkoholischer Kalilauge am Rückfluß, so erhält man die gleiche Verbindung. Die anderen Estergruppen und der Lactonring werden also viel schwerer verseift.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Abspaltung von Kohlenoxyd (VII).

600 mg α-Ketosäure wurden unter Kühlung in 4 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf 35° erwärmt. Während

der Reaktion strömte langsam CO_2 durch die Flüssigkeit. Das Gas wurde über Kalilauge aufgefangen. Nach $2^1/_2$ Stunden war über 90 Proc. der theoretischen Menge an CO entwickelt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung in Eiswasser gegossen und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Das Reaktionsprodukt kann mit $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt werden. Die rechteckigen Prismen werden aus Essigester und Äther umkrystallisiert und haben einen Zersetzungspunkt von 240—250° je nach Erhitzungsgeschwindigkeit (kräftiges Schäumen).

3,887 mg Subst. (bei 90° i. Hochv. getr.): 9,594 mg CO_2, 2,948 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_8$ (534) Ber. C 67,37 H 8,68 Gef. C 67,32 H 8,49.

Die Methoxylbestimmung zeigt an, daß nur *eine* OCH_3-Gruppe in der Substanz enthalten ist. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. der Theorie an *trans*-C_{29}-Monolacton-tricarbonsäure-monomethylester.

Veresterung. *trans*-C_{29}-Tricarbonsäure-monomethylester wird in üblicher Weise in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Das Reaktionsprodukt krystallisiert in derben Prismen und hat einen Schmelzpunkt von 179°.

4,195 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 10,472 mg CO_2, 3,412 mg H_2O.

$C_{32}H_{50}O_8$ (562) Ber. C 68,28 H 8,96 Gef. C 68,07 H 9,10.

C_{29}-Monolacton-tricarbonsäureanhydrid-monomethylester.

Erhitzt man *trans*-C_{29}-Tricarbonsäure-monomethylester auf 250°, so beobachtet man eine kräftige Gasentwicklung. Das Gas ist kein CO oder CH_4, denn es kann über Kalilauge nicht aufgefangen werden. Da Barytwasser nicht getrübt wird, entweicht kein CO_2. Das Reaktionsprodukt krystallisiert quantitativ in großen Prismen. Sie werden aus Methanol und Essigester umkrystallisiert und zeigen einen Schmelzpunkt von 185°.

3,955 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 10,165 mg CO_2, 3,117 mg H_2O. — 4,237 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 1,848 mg AgJ.

$C_{30}H_{44}O_7$ (516)	Ber.	C 69,71	H 8,60	OCH_3 6,00
	Gef.	„ 70,08	„ 8,82	„ 5,76

Die Verbindung ist in Äther schwer löslich. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Natronlauge, so wird die Substanz nur sehr

langsam in dem Maße aufgenommen, wie der Anhydridring aufgespalten wird.

cis-C_{29}-Monolacton-tricarbonsäure-monomethylester.

Das C_{29}-Säureanhydrid ist in Methanol schwer löslich. Gibt man methylalkoholische Kalilauge zu, so erhält man augenblicklich eine klare Lösung. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure ist in Wasser schwer löslich. Man gibt Wasser zu, säuert an und nimmt in Chloroform auf, da die Säure in Äther schwer löslich ist. Sie wird aus Methanol und Essigester umkrystallisiert und schmilzt bei 190—200° (Zers.).

4,116 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 10,201 mg CO_2, 3,340 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_8$ (534) Ber. C 67,37 H 8,68 Gef. C 67,58 H 9,08.

Veresterung. Bei Einwirkung von Diazomethan auf den *cis*-C_{29}-Tricarbonsäure-monomethylester erhält man einen Trimethylester vom Schmelzpunkt 186°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Trimethylester des *trans*-C_{29}-Tricarbonsäure-monomethylesters (179°) liegt bei 165°.

Das Produkt, das man beim Erhitzen des *cis*-C_{29}-Tricarbonsäure-monomethylesters auf 200° erhält, ist nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Anhydrid des *trans*-C_{29}-Tricarbonsäure-monomethylesters.

Novachinon-monoimin.

Eine gesättigte Lösung von Novachinon in Äthanol wird mit einem Überschuß von 2n-NH_3-Lösung versetzt. Ziemlich rasch fallen farblose Prismen aus, die aus Äthanol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 217°.

3,723 mg Subst. (bei Zimmertemperatur i. V. getr.): 0,107 ccm N_2 21°, 719 mm).

$C_{30}H_{41}O_5N$ (495) Ber. N 2,82 Gef. N 3,16.

Einwirkung von Diazomethan auf Dihydronovachinon.

Eine ätherische Lösung des Dihydro-novachinons wurde mit überschüssigem Diazomethan 8 Stunden im Eisschrank sich selbst überlassen. Das Reaktionsprodukt kann mit wäßrigen Alkalien nicht aus dem Äther

herausgeschüttelt werden, während Dihydro-novachinon von Sodalösung als gallertiges Salz oder von 1n-Natronlauge als gelbliches, leicht lösliches Salz in die wäßrige Phase gebracht werden kann. Die langen farblosen Nadeln sind in Äthanol schwer löslich und zeigen keine Eisenchloridreaktion. Der Schmelzpunkt liegt bei 242° (Schäumen).

4,398 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 11,755 mg CO_2, 3,25 mg H_2O.

$C_{30}H_{42}O_6$ (498) Ber. C 72,70 H 8,67 Gef. 72,86 8,27.

Die Verbindung enthält keine OCH_3-Gruppen (Bestimmung nach Zeisel) und ist beständig gegen Brom. Von methylalkoholischer Kalilauge wird sie augenblicklich zu einer gelben Lösung gebracht, aus der nach Zugabe von Eisessig die alte Verbindung wieder ausfällt (Öffnung eines Lactonringes).

Oxydation. Das Reaktionsprodukt wurde mit einem Überschuß an CrO_3 in Eisessig bei 100° oxydiert. In großer Ausbeute entstanden gelbe Blättchen. Schmelzp. 230°. Mischschmelzpunkt mit Novachinon 230°. Nach Einwirken von Ammoniak konnte Novachinon-monoimin isoliert werden, das ebenfalls nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dihydro-novachinon.

Eine Lösung von Dihydro-novachinon in 4n-NaOH wird langsam bei 50° unter mechanischer Rührung mit $(CH_3)_2SO_4$ versetzt. Die Lösung wird farblos und es fällt ein unlöslicher Stoff aus. Er krystallisiert aus CH_3OH in derben Prismen und hat einen Schmelzpunkt von 192°. Das Ergebnis der Methoxylbestimmung deutet darauf hin, daß eine OCH_3-Gruppe vorliegt.

4,862 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 1,963 mg AgJ.

$C_{31}H_{44}O_6$ Ber. OCH_3 6,05 Gef. OCH_3 5,33.

Die Verbindung ist beständig gegen Brom, zeigt keine $FeCl_3$-Reaktion und wird von Ozon in Äthylchlorid nicht angegriffen. Wahrscheinlich wurde bei der alkalischen Methylierung ein Lactonring geöffnet, die neu entstandene Carboxylgruppe verestert und die Endiolgruppierung in die eines α-Oxyketons umgelagert. Denn die Verbindung wird von methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert.

Über Synthese und Eigenschaften von Isocystein und Isocystin;

von *Alfons Schöberl* und *Hans Braun*[1]).

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 7. September 1939.)

Nach früheren Untersuchungen von A. Schöberl und Mitarbeitern[2]) sind zwischen α- und β-Disulfidcarbonsäuren (I und II) charakteristische Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Disulfidbindung vorhanden. Aus der leichten

I $(HOOC—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—S—)_2$ II $(HOOC—CH_2—CH_2—S—)_2$

Angreifbarkeit von α-Disulfidcarbonsäuren durch Alkalien war zu folgern, daß eine benachbarte *Carboxyl*gruppe die Disulfidbindung sehr stark auflockert. Diese Feststellung wurde besonders durch die Stabilität einfacher β-Disulfidcarbonsäuren unterstrichen. Andererseits kann aber nun *Cystin* als ein Derivat einer solchen β-Disulfidcarbonsäure (II) doch in beträchtlichem Umfang von Alkali gespalten werden. Hier muß man die Instabilität der SS-Bindung auf die Lockerung der Bindungsverhältnisse durch die anwesende *Amino*gruppe zurückführen. Gerade sie scheint bei Cystinderivaten gewisse Komplikationen zu bedingen, die eine Entwirrung der Reaktionsmöglichkeiten schwierig gestaltet. Wohl liegt in allen Fällen bei der Alkalieinwirkung die *Primärreaktion* fest, jedoch lassen sich die Folgereaktionen noch nicht in allen Einzelheiten übersehen. Zur Erzielung weiterer Erkenntnisse wurde in dieser Arbeit das Isocystin (IV) untersucht, das wie Cystin (III) COOH- und

[1]) D. 20 (1939).

[2]) Vgl. A. 538, 84 (1939).

NH_2-Gruppe, nur vertauscht gegeneinander, enthält. Mit dem im Isocystin bzw. Isocystein vorliegenden SH—SS-System hat man sich bislang überhaupt nicht beschäftigt.

III $(HOOC—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—S—)_2$ IV $(HOOC—\underset{\displaystyle S—}{\underset{|}{CH}}—CH_2—NH_2)_2$

Die vorliegende Mitteilung soll diese Lücke schließen und die Grundlage für eine nähere Bearbeitung dieser Schwefelverbindungen in chemischer und physiologisch-chemischer Richtung bilden.

Isocystein war bisher nur sehr schwierig zugänglich. S. Gabriel beschrieb als erster zwei Synthesen für diese interessante Verbindung, wobei er als Ausgangsstoffe *Bromdihydrouracil*[1]) und *β-Phtalyl-α-bromalanin-äthylester*[2]) benutzte. Gabriel tauschte in beiden Fällen das Halogen gegen den *Rhodanrest* aus und führte die Rhodanverbindung durch Behandlung mit Salzsäure bei höherer Temperatur in Isocystein über. Da diese Synthesen nur eine Ausbeute von 30 bzw. 25 Proc. d. Th. ergaben und die Ausgangsstoffe nach den von Gabriel benutzten Methoden recht schwierig zugänglich waren, schien eine eingehende Bearbeitung der synthetischen Möglichkeiten für den Aufbau dieses Thiols und seines Disulfides erwünscht. Diese Aufgabe wurde zunächst in Angriff genommen.

Eine einfache Methode zur Einführung von SH- oder SS-Gruppen besteht in der Einwirkung von Natriumsulfhydrat oder Natriumdisulfid auf Halogenverbindungen mit reaktionsfähigem Halogenatom[3]). Die Methode ist zur Darstellung von α-Disulfid- und α-Thiolcarbonsäuren besonders deshalb gut geeignet, weil sich bekanntlich Fettsäuren sehr leicht nach Hell-Volhard-Zelinsky in α-Stellung bromieren lassen.

Nach der Untersuchung einiger im Rahmen dieser Methode möglichen und noch zu besprechenden Umsetzungen zeigte es sich, daß Isocystin bequem und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Natriumdisulfid auf *α-Brom-* bzw. *α-Chlor-β-aminopropionsäure* nach Gleichung A synthetisiert werden kann:

[1]) B. **38**, 630 (1905).

[2]) B. **40**, 2647 (1907); **41**, 242 (1908).

[3]) Vgl. A. Schöberl, E. Berninger u. F. Harren, B. **67**, 1545 (1934).

A $$2\,H_2N\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}\text{-}Br(Cl) + Na_2S_2 = (H_2N\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}\text{-}S\text{-})_2 + 2\,NaBr(Cl)$$

Der Versuch zur Einführung von Schwefel mittels Kaliumsulfhydrat oder Kaliumxanthogenat erwies sich als nicht vorteilhaft. Was die Geschwindigkeit des Halogenaustausches in der α-Brom-β-aminopropionsäure anlangt, so ist zu sagen, daß der Umsatz mit Natriumdisulfid zwischen 0 und 10° fast überhaupt nicht, von 20° an bis rund 50° aber mit hinreichender Geschwindigkeit verlief, während sich über 50° schon eine Zersetzung des Disulfides bemerkbar machte. Wegen der später zu besprechenden Instabilität des Disulfides wurde daher die Synthese bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die direkte Isolierung des synthetisierten Isocystins war nicht zweckmäßig. Das Disulfid wurde vielmehr durch Reduktion in salzsaurer Lösung mit Zinn in das Thiol übergeführt, das dann nach seiner Abtrennung als Quecksilbermercaptid in hoher Reinheit als Chlorhydrat anfiel. Isocystein kann in salz- oder essigsaurer Lösung glatt jodometrisch titriert werden.

Zur Darstellung von Isocystin eignet sich die Oxydation des Thiols mit Jod, wobei zunächst das schwer lösliche Jodhydrat des Disulfides isoliert wird, besser als die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd[1]). Auch die Beweglichkeit des Halogenatoms in α-Chlor-β-amino-propionsäure war für den Ersatz durch Schwefel groß genug.

Zur Darstellung von α-Brom-β-aminopropionsäure schlägt man am besten folgenden Weg ein (B):

B $$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

$$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH \xrightarrow{+\,HBr} H_2N\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH,\ HBr$$

Hiernach wird β-Alanin mit Phtalsäureanhydrid zu β-Phtalylalanin kondensiert, das man dann in üblicher

[1]) Vgl. Gabriel, a. a. O.

Weise[1]) in α-Stellung nach Hell-Volhard-Zelinsky bromiert. Die hydrolytische Abspaltung des Phtalsäurerestes durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure führt dann in glatter Reaktion zum Hydrobromid von α-Brom-β-aminopropionsäure. Bei der Bromierung von β-Phtalylalanin ist streng auf die völlige Spaltung des primär entstehenden Säurebromides durch Wasser zu achten. Kochte man nicht genügend lange mit Wasser durch, so fielen Produkte mit zu hohem Bromgehalt an, wie durch einige Brombestimmungen ermittelt wurde. Die Festlegung der NH_2-Gruppe im β-Alanin durch Benzoylierung führte nicht zum Ziel, da das Benzoyl-β-alanin sich nicht nach Hell-Volhard-Zelinsky bromieren ließ.

In einem früheren Stadium der synthetischen Versuche war versucht worden, auch in α-Brom-β-phtalylalanin das Halogen gegen Schwefel auszutauschen. Es wurde zu diesem Zweck die Einwirkung von Natriumdisulfid, Kaliumsulfhydrat und Kaliumxanthogenat bei systematischer Änderung der Versuchsbedingungen studiert. Die Verfolgung der Kinetik der Bromabspaltung durch Natriumdisulfid in neutraler Lösung zeigte, daß diese bereits innerhalb kurzer Zeit beendet war. Jedoch erhielt man bei der Aufarbeitung stets Produkte mit wechselndem Schwefelgehalt, die sich auch über die Ester nicht reinigen ließen. Auch die Umsetzung der Bromverbindung mit Na_2S_2 nach J. J. Blanksma[2]) in methylalkoholischer Lösung lieferte kein einheitliches Disulfid. Ebensowenig konnte durch Umsetzung mit KSH[3]) ein einheitliches Thiol erhalten werden. Schließlich wurde eingehend die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brom-β-phtalylalanin in neutraler Lösung untersucht[4]). Die Verfolgung der Kinetik dieser Reaktion nach B. Holmberg[5]) ließ die Geschwindigkeit der Bromabspaltung und das Ende der Umsetzung erkennen. Jedoch war auch nach dieser in vielen Fällen zum Erfolg führenden Methode kein reines Produkt zu gewinnen.

Vielleicht erhöht die Substitution der NH_2-Gruppe durch den Phtalsäurerest die Reaktionsfähigkeit des Bromatoms so stark, daß

[1]) Vgl. J. Volhard, A. **242**, 141 (1887).

[2]) R. **20**, 121 (1901).

[3]) Vgl. P. A. Levène, P. Mori, L. A. Mikeska, J. biol. Chem. **75**, 337 (1927); du Vigneaud, J. biol. Chem. **120**, 11 (1937).

[4]) Vgl. E. Biilmann, A. **339**, 351 (1905); E. Biilmann u. E. H. Madson, A. **402**, 331 (1914); B. Holmberg, J. pr. (2) **71**, 264 (1905); J. Tröger u. F. Volkmer, J. pr. **70**, 442 (1904).

[5]) Ph. Ch. **88**, 385 (1914).

neben dem Austausch gegen Schwefel eine hydrolytische Absprengung in mehr oder weniger hohem Ausmaß erfolgt. Es lagen jedenfalls Anzeichen für den Ersatz von Br durch die OH-Gruppe vor. Im übrigen hätte auch die Abspaltung des Phtalsäurerestes aus dem Disulfid durch Kochen mit Säuren wegen der Instabilität von Isocystin zu Komplikationen führen können.

Bei der Nachprüfung der von Gabriel untersuchten Einwirkung von Kaliumrhodanid auf die Ester von α-Brom-β-phtalylalanin stellten wir im Falle des Methylesters überhaupt keine Umsetzung fest. Der Schmelzpunkt des Methylesters liegt übrigens nicht bei 52—53°, wie Gabriel angibt, sondern bei 104°.

Für die Synthese von α-Brom-β-aminopropionsäure bestand noch die Möglichkeit des Hofmannschen Abbaues von β-Brom-succinamidsäure nach Gleichung C:

C $$HOOC{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CO{-}NH_2 \longrightarrow HOOC{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}NH_2$$

Die leichte Zugänglichkeit der β-Brom-succinamidsäure aus *Asparagin* war die Veranlassung zur Überprüfung dieser Reaktionsfolge[1]). Allerdings gab die schon bekannte Leichtigkeit der HBr-Abspaltung aus der Brom-succinamidsäure zu Bedenken Anlaß[2]). Die Einwirkung von Bromlauge bewirkte in der Tat auch bei sehr milden Bedingungen eine solche HBr-Abspaltung, und es wurde in der Wärme *Fumarsäure*, in der Kälte *Fumarsäure-monoamid* isoliert. Die leichte Verseifbarkeit der Säureamidgruppe dürfte ebenfalls ein Grund für das Mißlingen des Abbaues darstellen. Die Abtrennung von Fumarsäure-monoamid beweist allerdings, daß unter den Bedingungen des *Hofmannschen Abbaues* primär die Absprengung von HBr erfolgt.

Die Darstellung von *α-Chlor-β-amino-propionsäure* gelang schließlich in der durch Gleichung D vorgezeichneten Weise:

(D) $$H_2N{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4(CO)_2N{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \quad [COOCH_3] \\ \longrightarrow C_6H_4(CO)_2N{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}COOCH_3 \\ \xrightarrow{+\,HCl} H_2N{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}COOH,\,HCl \end{array}$$

[1]) Derivate des Asparagins sind mehrfach dem Hofmannschen Abbau unterworfen worden; vgl. z. B. P. Karrer u. A. Schlosser, Helv. **6**, 411, 957 (1923) u. F. Schneider, A. **529**, 1 (1937).

[2]) Vgl. W. Lossen, E. Mendthal, A. **348**, 261 (1916).

Isoserin, das nach einem etwas abgeänderten Verfahren von E. Fischer und H. Leuchs[1]) aus β-Chlormilchsäure gewonnen wurde, diente als Ausgangsmaterial.

Im Isoserin selbst läßt sich die OH-Gruppe nicht leicht gegen Halogen austauschen. So lieferte z. B. auch die Umsetzung mit PCl_5 in Acetylchlorid immer wieder unverändertes Ausgangsmaterial. Vielmehr mußte man zunächst die Aminogruppe des Isoserins durch Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid festlegen. Jedoch führte auch die Halogenierung von Phtalylisoserin mit PCl_5, PBr_3, $POCl_3$[2]) und $SOCl_2$ in den verschiedensten Lösungsmitteln (Acetylchlorid, Pyridin, $CHCl_3$) und bei wechselnder Temperatur zu keinem Ziel. Teilweise erfolgte überhaupt keine Einwirkung oder es entstanden, was denkbar war, mit $POCl_3$ oder $SOCl_2$ *Veresterungsprodukte.*

Erst in dem leicht zugänglichen *Methylester* von Phtalylisoserin wurde schließlich ein Derivat gefunden, das einer Chlorierung zugänglich war[3]). Allerdings kann hier bei der Verwendung von PCl_5 nicht in Acetylchloridlösung gearbeitet werden, da in diesem Fall leicht eine quantitative Acetylierung der OH-Gruppe eintritt. Die Acetylierung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Behandlung des Phtalylisoserin-methylesters in *Chloroform*lösung in der Siedehitze mit PCl_5 konnte aber die gesuchte Chlorverbindung in einer Ausbeute von 40 Proc. d. Th. erhalten werden[4]). Die nicht gute Ausbeute ließ an eine Nebenreaktion denken. In der Tat trennte man nach der Zersetzung der Reaktionsansätze mit Wasser auch noch den in Wasser sehr leicht löslichen *Monophosphorsäureester von Phtalylisoserin* ab.

Der Methylester war bei der Aufarbeitung verseift worden. Die lange Reaktionsdauer begünstigt die Bildung dieses Phosphorsäureesters, der in analysenreiner Form anfiel und dessen Zusammensetzung durch Titration mit Natronlauge und Molekulargewichtsbestimmung erhärtet wurde.

---

[1]) B. **35**, 3787 (1902).

[2]) Vgl. Th. Wagner-Jauregg, Helv. **12**, 61 (1929).

[3]) Vgl. hier auch die Versuche von E. Erlenmeyer jun. u. F. Stoop, A. **337**, 236 (1904) über die Chlorierung von Benzoylserinester.

[4]) Unter den gleichen Bedingungen wurde mit PBr_3 der Ester unverändert zurückgewonnen.

Durch Verwendung von *Benzol* als Lösungsmittel konnte diese unerwünschte Nebenreaktion etwas zurückgedrängt werden. In Benzol stieg die Ausbeute an α-Chlor-β-phtalyl-alaninmethylester bis auf 60 Proc. d. Th. Der Phosphorsäureester ließ sich jedoch auch beim Arbeiten in diesem Lösungsmittel isolieren. Der Ersatz der OH-Gruppe durch Chlor erfolgt schwierig. So mußte man z. B. bei der Verarbeitung von 21 g Ester 30 Stunden unter Rückfluß bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung kochen. Die anfallende Chlorverbindung war schließlich glatt durch Kochen mit Salzsäure in *α-Chlor-β-alanin* überzuführen, das wiederum als Chlorhydrat isoliert wurde.

Versuche zur Einführung von Schwefel in Phtalyl-isoserin-methylester mittels Phosphorpentasulfid nach dem Muster der Cystinsynthese aus Benzoylserinester nach E. Erlenmeyer jun.[1]) waren erfolglos; dies war verständlich, da es sich hierbei um eine recht gewaltsame Reaktion handelt. Der Weg zum Isocystein über α-Chlor-β-alanin gestattet rein formal in übersichtlicher Weise den Ersatz des Sauerstoffs im Isoserin durch Schwefel und man wird sich hierbei auch an die bekannte Cystinsynthese von E. Fischer und K. Raske[2]) aus Serin erinnern[3]). Durch die vorliegende Arbeit ist die Synthese des inaktiven Isocysteins zurückgeführt auf β-Alanin und Isoserin. *Isocystein ist damit synthetisch leichter zugänglich geworden als Cystein.* Es scheint aber nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen erwünscht zu sein, sich mit dem Problem einer ergiebigen Cystinsynthese erneut zu beschäftigen.

Was die Eigenschaften von Isocystein angeht, so soll hier nochmals auf das bereits mitgeteilte hohe Reduktionsvermögen[4]) des Thiols gegenüber Phosphorwolframsäure hingewiesen werden, wodurch es sich nicht nur von β-, sondern auch von α-Thiolcarbonsäuren unterscheidet. Isocystein

[1]) B. **36**, 2720 (1903); A. **337**, 236 (1904).

[2]) B. **41**, 893 (1908).

[3]) Vgl. auch die Synthese von Selencystin von A. Fredga, Svensk Kemisk Tidskrift **48**, 160 (1936).

[4]) A. Schöberl u. F. Krumey, B. **71**, 2361 (1938).

reduziert jedenfalls stärker als Cystein[1]). Es ist in diesem Zusammenhang zu sagen, daß man Isocystein und Isocystin genau so wie Cystein und Cystin mit Phosphorwolframsäure colorimetrisch bestimmen kann. Da Sulfit die SS-Bindung im Isocystin im Gegensatz zu den früheren Befunden an Dithiodilactylsäure und anderen α-Disulfidcarbonsäuren[2]) glatt aufsprengt, ist auch die Bestimmung des Disulfides ohne weiteres möglich. Man erkennt auch hieran den Einfluß der NH_2-Gruppe. Für die Sulfiteinwirkung scheinen weniger die Stellung der SS-Gruppe in bezug auf die COOH-Gruppe, sondern vielmehr die Dissoziationsverhältnisse des Zwitterions eine Rolle zu spielen.

Bemerkenswert ist, daß die auch zum Nachweis von α-Thiolcarbonsäuren oft benutzte und bekannte Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium auf Isocystein nicht anspricht. Auf Unterschiede in der Intensität dieser Farbreaktion wurde früher schon hingewiesen[3]). Der Nachweis von Isocystein in Spaltansätzen war daher nur durch die Farbreaktion mit Phosphorwolframsäure zu führen.

Die polarographische Vermessung von Isocystin nach der Methode von J. Heyrovsky[4]) zeigte, daß auch dieses Disulfid wie Cystin in einer ammoniakalischen Lösung von Cobaltchlorid und Ammonchlorid charakteristische Stromsteigerungen mit deutlichem Maximum hervorrufen kann[5]). Die Stromsteigerungen sind allerdings nicht so hoch wie beim Cystin, während sich hier Thioglycolsäure nach Untersuchungen von R. Brdička[6]) anders verhält. Es läßt sich also auch beim Isocystein, das an der Quecksilbertropfkathode aus Isocystin durch Reduktion entsteht, eine Wasserstoff-

---

[1]) Es ist beabsichtigt, auf der durch die früher mitgeteilten Versuche geschaffenen Grundlage die Redoxpotentiale von SH–SS-Systemen erneut zu bestimmen.

[2]) A. Schöberl, E. Ludwig, B. **70**, 1422 (1937).

[3]) a. a. O.

[4]) Vgl. Zusammenfassung in W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Leipzig 1936, S. 260 und R. Brdička, Bio. Z. **272**, 104 (1934).

[5]) Die Messungen sind in der hiesigen medizinischen Klinik der Universität durch Herrn Dozent Dr. C. Tropp, dem wir vielmals dafür danken, ausgeführt worden.

[6]) Collection V, 148 (1933).

aktivierung durch Nebenvalenzbetätigung der SH-Gruppe mit Cobalt diskutieren.

Wie zu erwarten war, ist die SS-Bindung im Isocystin durch eine große Labilität ausgezeichnet. Daß der Schwefel im Isocystin viel lockerer gebunden ist als im Cystin, war schon S. Gabriel[1]) aufgefallen. Dieses Verhalten ist, wie schon erwähnt, durchaus verständlich. Um die Eigenschaften von Isocystin schärfer herauszuarbeiten, wurde unter den gleichen Spaltungsbedingungen auch nochmals Dithiodiglycolsäure untersucht. Man ließ Natronlauge bei 100° und bei 50° auf Isocystin einwirken. Diese Versuche zeigten die leichte und glatte hydrolytische Aufsprengung der SS-Bindung. Die Ausbeute an SH-Verbindung entsprach den Erwartungen. Die 50 Proc. übersteigende Thiolmenge bei der Spalttemperatur von 100° stimmt mit früher an Dithiodiglycolsäure erzielten und gedeuteten Ergebnissen überein[2]). Es fällt auf, daß auch hier wie bei den kürzlich von A. Schöberl und P. Rambacher[3]) untersuchten Disulfiden die Ausbeute an H_2S erheblich hinter der an Thiol zurückbleibt. Die gleiche Beobachtung wurde daraufhin auch bei der Dithiodiglycolsäure gemacht. Es zeigt sich erneut, daß in erster Linie die Thiolbildung als das charakteristische Kennzeichen einer SS-Aufspaltung durch Alkali angesehen werden muß.

Im Isocystin liegt weiterhin das erste Disulfid vor, dessen SS-Bindung in beträchtlichem Umfang auch beim *Kochen mit Wasser oder sogar Schwefelsäure* angreifbar ist. In Erweiterung früherer gelegentlicher Befunde ist damit wohl endgültig erwiesen, daß die Hydrolyse der SS-Bindung keine durch Alkalieinwirkung allein ausgelöste Reaktion darstellt. Wohl wird sie durch Alkali, das auch gewisse sekundäre Reaktionen in bestimmte Bahnen lenkt, außerordentlich beschleunigt, aber es wird dadurch die Allgemeingültigkeit der hydrolytischen Aufsprengung nicht beeinträchtigt. Die hohen H_2S-Ausbeuten beim Kochen mit Wasser oder Schwefelsäure dürften wohl auf eine Instabilität

[1]) a. a. O.

[2]) A. **507**, 111 (1933).

[3]) a. a. O.

des Thiols zurückzuführen sein. Besonders wichtig scheint auch hier die Bildung einer großen Menge von Isocystein, nämlich 17,5 bzw. 25,7 Proc. in 12 Stunden. Wenn man mit Dithiodiglycolsäure vergleicht, tritt vor allem in diesen Versuchen die Erhöhung der Instabilität durch die NH_2-Gruppe zutage.

Das seit einiger Zeit gepflegte Studium der Reaktionsfähigkeit der SS-Bindung in Disulfiden erfährt durch die Untersuchungen am Isocystin eine gewisse Abrundung. Die Herausarbeitung der Gesetzmäßigkeiten in dieser Richtung war notwendig, weil nur so die Grundlage zum Verständnis bestimmter Eigenschaften schwefelhaltiger Naturstoffe geschaffen werden konnte. Man wird sich dieser Erkenntnisse bei der Bearbeitung mancher Eiweißstoffe und biochemischer Wirkstoffe bedienen und damit zu neuen Fragestellungen kommen können. Die Konzentration auf die SS-Bindungen stellt in Substanzen dieser Art wohl eine einseitige Betrachtungsweise dar, kann aber doch in theoretischer und praktischer Hinsicht zu Fortschritten führen. Dies aufzuzeigen, wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Auch bei der vorliegenden Arbeit erfreuten wir uns der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft in Berlin.

Beschreibung der Versuche.

I. Präparate.

1. *β-Alanin.* Die Darstellung erfolgte nach H. T. Clarke und L. D. Behr[1]) aus Succinimid[2]). Die Vorschrift bewährte sich sehr gut. Das nach der Silberfällung mit H_2S meistens vorhandene kolloidale Ag_2S kann durch Schütteln mit Carboraffin entfernt werden. Schmelzpunkt 195—196°.

4,92 mg Subst.: 5,61 ccm $^n/_{100}$-HCl (Kjeldahl).

$C_3H_7O_2N$ (89,1) Ber. N 15,73 Gef. N 15,95.

2. *N-Phtalyl-β-alanin*[3]). β-Alanin und Phtalsäureanhydrid (5 Proc. Überschuß) wurden nach gutem Durchmischen in einem großen Zentri-

[1]) Org. Synth. **16**, 1 (1936). Die Darstellung aus β-Jodpropionsäure ist nicht vorteilhaft.

[2]) Clarke u. Behr, Org. Synth. **16**, 75 (1936).

[3]) Vgl. W. J. Hale u. E. C. Britton, Am. Soc. **41**, 841 (1919).

fugenglas zusammengeschmolzen und etwa 1 Stunde unter häufigem Umrühren auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse zerkleinert und, wenn nötig, ein noch vorhandener Rest an Phtalsäureanhydrid durch Sublimation entfernt. Eine geringe Braunfärbung war durch Kochen des Produktes mit Tierkohle zu beseitigen. Ausbeute 85 Proc. d. Th. Schmelzp. 150—151°.

6,54 mg Subst.: 2,98 ccm $^{n}/_{100}$-HCl (Kjeldahl); ber. 2,98 ccm.

$C_{11}H_9O_4N$ (219,1) Ber. N 6,38 Gef. N 6,38.

3. *α-Brom-β-phtalyl-alanin*[1]. 5 g β-Phtalyl-alanin bromierte man in üblicher Weise mit 3,25 ccm Brom unter Zusatz von 250 mg rotem Phosphor. Das Reaktionsprodukt erhitzte man bei aufgesetztem Steigrohr so lange auf dem Wasserbad, bis kein HBr mehr entwich und das zuerst rotbraune, ölige Produkt fest wurde. Blieb beim Aufhören der HBr-Entwicklung ein öliges Produkt zurück, so war im Gegensatz zu der Angabe von Gabriel die Bromierung zumeist mißlungen. Das feste, rotbraune Produkt kochte man mit 40 ccm Wasser 1 Stunde lang, engte auf 20 ccm ein und filtrierte nach dem Abkühlen. Das Verkochen mit Wasser wurde so lange wiederholt (2—3-mal), bis kein Brom mehr im Wasser nachweisbar war. Rohausbeute 6,43 g = 94,5 Proc. d. Th. Schmelzp. 167—171°. Nach dem Umfällen aus 8 ccm Äthanol mit Wasser betrug die Ausbeute 89,8 Proc. d. Th. Schmelzpunkt jetzt 169—171°. 48,11 mg Subst.: 1,64 ccm 0,1 n-$AgNO_3$[2]; ber. 1,61 ccm.

Die *Veresterung* von α-Brom-β-phtalyl-alanin erfolgte nach Angaben von S. Gabriel[3]. Der Äthylester besaß die beschriebenen Eigenschaften, während beim Methylester die Angaben von Gabriel nicht reproduzierbar waren. Zur Darstellung des Methylesters leitete man in eine Aufschlämmung von 2 g Säure in 12 ccm Methanol HCl bis zur Sättigung ein und wiederholte nach dem Abdampfen diese Operation. Es hinterblieb eine feste, weiße Substanz vom Schmelzp. 99—102°, die aus Ligroin umgelöst wurde. Schmelzp. 103—104°. Ausbeute 1,49 g = 75 Proc. d. Th. Gabriel gibt einen Schmelzpunkt von 52—53° an.

4,435 mg Subst.: 7,54 mg CO_2, 1,330 mg H_2O. — 7,4 mg Subst.: 2,32 ccm $^{n}/_{100}$-HCl (Kjeldahl); ber. 2,37 ccm. — 40,0 mg Subst.: 1,265 ccm 0,1 n-$AgNO_3$; ber. 1,281 ccm.

$C_{12}H_{10}O_4NBr$ (312,0)	Ber.	C 46,20	H 3,20	N 4,48	Br 25,61
	Gef.	„ 46,37	„ 3,36	„ 4,38	„ 25,25.

4. *α-Brom-β-alaninbromhydrat.* 5 g α-Brom-β-phtalylalanin wurden mit 50 ccm 48-proc. HBr 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach

[1]) Vgl. S. Gabriel, B. **40**, 2647 (1907).
[2]) Vgl. W. Grote u. H. Krekeler, Z. Ang. **46**, 106 (1933).
[3]) a. a. O.

dem Abkühlen in Eis filtrierte man von der auskrystallisierten Phtalsäure ab und engte das Filtrat i. V. zur Trockne ein. Nach dem Trocknen des Rohproduktes und der völligen Entfernung von anhaftendem HBr löste man warm in 7—8 ccm Äthanol und fällte mit Äther das Salz als feines, weißes Pulver aus. Ausbeute 3,9 g = 81,6 Proc. d. Th. Schmelzp. 188—190°.

Die Herstellung des *Methylesters* von α-Brom-β-alanin durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung erfolgte in üblicher Weise. Aus 0,5 g Bromhydrat erhielt man 0,23 g Ester als Chlorhydrat. Schmelzp. 123—125° (Zers.). 43,3 mg Subst.: 1,910 ccm 0,1 n-$AgNO_3$; ber. 1,938 ccm.

5. *Isocysteinchlorhydrat.*

Zu einer Lösung von 5 g α-Brom-β-aminopropionsäure.HBr in 8 ccm H_2O, die mit etwa 22 ccm 1 n-NaOH neutralisiert war ($p_H = 6{,}8$), wurden aus einer Pipette 12 ccm Na_2S_2-Lösung, enthaltend 325 mg Poly-S[1]), gegeben. Die rotbraune Flüssigkeit, die manchmal durch ausgeschiedenen Schwefel milchig getrübt war, wurde mit Stickstoff durchgespült und unter N_2 12—15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Farbe in gelb umgeschlagen und der ausgeschiedene Schwefel ballte sich am Boden des Gefäßes zusammen. Es wurde mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und das klare Filtrat i. V. unter H_2 bei 45° auf die Hälfte eingeengt. Dann säuerte man mit 30 ccm konz. HCl an und reduzierte mit 4 g Sn-Pulver. Die reduzierte Lösung wurde auf 400 ccm verdünnt und mit H_2S entzinnt. Das farblose Filtrat wurde bei 45° i. V. unter H_2 zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb eine gelblich gefärbte Substanz, die aus 30 ccm H_2O mit etwa 70—80 ccm gesättigter $HgCl_2$-Lösung als weißes, körniges Mercaptid gefällt wurde. Zur Vervollständigung der Fällung ließ man über Nacht im Eisschrank stehen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, in 40—50 ccm warmer 10-proc. HCl gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit H_2S von Hg befreit. Die filtrierte, klare Lösung hinterließ nach dem Einengen i. V. unter H_2 ein klares Öl, das im Vakuumexsiccator zu strahligen

[1]) Gehaltsbestimmung nach K. Wintersberger, Z. a. Ch. **236**, 369 (1938).

Krystallen von Isocysteinchlorhydrat erstarrte. Nach dem Waschen mit Aceton und Äther hinterblieb ein schneeweißes, krystallines Pulver vom Schmelzp. 137—139°. Ausbeute 1,73 g = 54,8 Proc. d. Th.

Jodometrische Titration. Thiol in 2 ccm Wasser lösen und 2 ccm 2 n-H_2SO_4 und 1 ccm 10-proc. KJ-Lösung zusetzen. Anschließend direkte Titration mit Jodat, wobei gegen Ende Stärkelösung zugesetzt wurde. Umschlag sehr scharf. 21,9, 23,4 mg Subst.: 1,29, 1,38 ccm 0,1 n-KJO_3. Der SH-Gehalt der Substanz betrug hiernach 92,8 und 93,0 Proc.

32,4 mg Subst.: 6,25 mg $BaSO_4$. — 6,64 mg Subst.: 4,39 ccm $^n/_{100}$-HCl; ber. 4,22 ccm (Kjeldahl).

$C_3H_8O_2NClS$ (157,59) Ber. S 19,35 Gef. S 19,25.

Isocystein-chlorhydrat wird in wäßriger Lösung bei Gegenwart von $FeSO_4$ als Katalysator sehr rasch von H_2O_2 oxydiert. Jedoch gelang auf diese Weise die Darstellung eines krystallisierten Isocystinpräparates nicht.

6. *Isocystin.*

1 g Isocysteinchlorhydrat wurde in 4 ccm Wasser mit 0,8 g Jod oxydiert. Nach Zusatz von 0,7 g wasserfreiem Na-Acetat ließ man 5 Stunden im Eisschrank stehen, filtrierte das ausgefallene Jodhydrat ab und wusch mit Eiswasser. Die Mutterlaugen lieferten weitere Mengen des Jodhydrates. Schmelzp. 189—191°. Gesamtausbeute 0,56 g = 36 Proc. d. Th.

Zur Überführung in freies Isocystin löste man das Jodhydrat in verdünntem NH_3 und dunstete im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 und KOH völlig zur Trockne ein. Durchrühren mit Eiswasser lieferte ein fast weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Ausbeute 0,26 g = 96,4 Proc. d. Th. Schmelzpunkt 185° unter Aufschäumen.

Für die *colorimetrische Bestimmung* von Isocystein und Isocystin mit *Phosphorwolframsäure* lassen sich die für Cystein und Cystin entwickelten Methoden[1]) ohne weiteres übertragen. Als Stammlösungen benutzte man $^m/_{100}$-Lösungen in 0,2 n-H_2SO_4. Isocystein wurde ohne und mit Sulfit vermessen. Bezüglich der Farbansätze und der Messungen muß auf die frühere Mitteilung verwiesen werden. Tab. 1 enthält die Ergebnisse für Isocystein, Tab. 2 jene für Isocystin (vgl. auch die Eichkurven in Fig. 1).

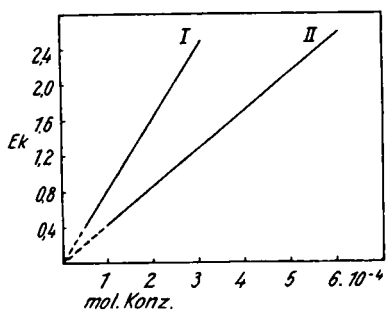
[1]) Vgl. A. Schöberl u. P. Rambacher, Bio. Z. 295, 377 (1938).

Tabelle 1.

	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5
mg Isocystein in 25 ccm	0,303	0,605	0,908	1,211	1,513	1,816
Mol. RSH - Konzentration. . .	1.10^{-4}	2.10^{-4}	3.10^{-4}	4.10^{-4}	5.10^{-4}	6.10^{-4}
Ek.	0,426	0,868	1,272	1,728	2,146	2,566
Ek (mit Sulfit) .	1,085	1,678	2,42			

Tabelle 2.

	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5
mg Isocystin in 25 ccm	0,300	0,600	0,901	1,201	1,502	1,802
Mol. Konzentration	5.10^{-5}	1.10^{-4}	$1{,}5.10^{-4}$	2.10^{-4}	$2{,}5.10^{-4}$	3.10^{-4}
Ek (bEk_1) abgezogen)	0,364	0,838	1,260	1,656	2,012	2,540



Eichkurven für die Bestimmung von Isocystin (I) und Isocystein (II) mit 9 (18)-Phosphorwolframsäure.

7. *Isoserin.* Die als Ausgangsprodukt notwendige β-Chlormilchsäure[1]) erhielt man durch Oxydation von Monochlorhydrin mit HNO_3 nach E. Fischer und H. Leuchs[2]) oder nach C. F. Koelsch[3]).

[1]) Eine größere Menge dieser Säure überließ in freundlicher Weise die I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst.

[2]) B. **35**, 3787 (1902).

[3]) Am. Soc. **52**, 1105 (1930).

In Abänderung der Angaben von E. Fischer und H. Leuchs[1]) führte man den Austausch von Cl gegen NH_2 im Autoklaven bei nur 100° durch und entfernte das Chlor mit Ag_2O[2]).

30 g β-Chlormilchsäure wurden mit 300 ccm bei 0° gesättigtem NH_3 4 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach der Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbad filtrierte man und dampfte die dunkelbraune Lösung bei 50° zur Trockne ein. Die dunkelbraune Substanz wurde in 2 Liter Wasser gelöst und das Chlor quantitativ mit Ag_2O gefällt. Nach der Entfernung des Silbers mit H_2S engte man i. V. bei 50° auf 2 Liter ein, entfärbte durch mehrstündiges Schütteln mit Carboraffin und engte schließlich weiter bis auf 100 ccm ein. Die Abscheidung von Isoserin wurde durch Kühlen in Eis vervollständigt.

64,5 mg Subst.: 7,35 ccm N_2 (20°, 758 mm).

Ber. N 13,32 Gef. N 13,24.

Titration nach Willstätter-Waldschmidt-Leitz in methylalkoholischer Lösung: 43,60, 47,49 mg Subst.: 2,04, 2,22 ccm methylalkoholische 0,2 n-KOH; ber. 2,02, 2,18 ccm.

N-Bestimmungen nach Kjeldahl lieferten um 25—45 Proc. zu niedrige Werte (7,56, 9,46 mg Subst.: 5,63, 5,23 ccm $^n/_{100}$-HCl; ber. 7,19, 9,02 ccm).

Das Hydrobromid von Isoserin, in üblicher Weise aus bromwasserstoffsaurer Lösung dargestellt, schmolz bei 128—130°.

8. *Phtalyl-isoserin.* 5 g Isoserin und 7,05 g Phtalsäureanhydrid wurden im Mörser gut zerrieben und in einem größeren Zentrifugenglas bei 160° zusammengeschmolzen. Nach vollständiger Wasserabspaltung und öfterem Durchrühren erstarrte die Schmelze zu einer weißen, krümeligen Masse. Die Temperatur wurde noch 1 Stunde auf 160° gehalten, um überschüssiges Phtalsäureanhydrid zu vertreiben. Das gepulverte Rohprodukt (10,42 g = 97,5 Proc. d. Th.) zeigte einen Schmelzpunkt von 191—193° und war für weitere Umsetzungen rein genug. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 196—197° (korr.). Die Substanz ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther.

28,5 mg Subst.[3]): 58,8 mg CO_2, 9,0 mg H_2O. — 15,42 mg Subst.: 6,593 ccm $^n/_{100}$-HCl; ber. 6,593 ccm (Kjeldahl); 65,50 mg Subst.: 3,37 ccm N_2 (17,3°, 744 mm); ber. 3,41 ccm (Dumas).

$C_{11}H_9O_5N$ (235,1)	Ber.	C 56,2	H 3,86	N 5,98
	Gef.	„ 56,2	„ 3,50	„ 5,98, 5,92.

[1]) a. a. O.

[2]) Wir danken der Firma Byk-Guldenwerke in Oranienburg für die Überlassung größerer Silbersalzmengen.

[3]) Ausgeführt von Herrn Dipl.-Chem. K. Wenzel.

Phtalylisoserin-methylester. 5 g Phtalylisoserin wurden 2-mal in 100 ccm Methanol durch Einleiten von HCl bis zur Sättigung verestert. Nach dem Abdampfen des Methanols hinterblieb der Ester als schwach bräunliche Substanz. Er wurde tüchtig mit Eiswasser und zur Entfärbung mit Äther gewaschen. Schmelzp. 106—108° (korr.). Ausbeute 5 g = 94,5 Proc. d. Th. Aus Ligroin stäbchenförmige Krystalle.

4,758 mg Subst.: 10,100 mg CO_2, 1,920 mg H_2O. — 8,26 mg Subst.: 3,17 ccm $^n/_{100}$-HCl; ber. 3,31 ccm (Kjeldahl). Mol.-Gew. nach Rast: gef. 240,5 ber. 249,1.

$C_{12}H_{11}O_5N$ (249,1)	Ber.	C 57,78	H 4,45	N 5,62
	Gef.	„ 57,80	„ 4,52	„ 5,38.

N-Phtalyl-O-acetyl-isoserin-methylester. 300 mg Phtalylisoserinmethylester wurden in 6 ccm Acetylchlorid gelöst und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Acetylchlorids i. V. hinterblieb eine feste, weiße Substanz, die man mit Eiswasser behandelte. Umkrystallisation aus Methanol lieferte 0,35 g = 100 Proc. d. Th. Acetylverbindung. Schmelzp. 135—137° (korr.).

2,781 mg Subst.: 5,90 mg CO_2, 1,07 mg H_2O. — 12,54 mg Subst.: 4,24 ccm $^n/_{100}$HCl; ber. 4,32 ccm (Kjeldahl).

$C_{14}H_{13}O_6N$ (291,1)	Ber.	C 57,73	H 4,51	N 4,82
	Gef.	„ 57,86	„ 4,30	„ 4,73.

9. *α-Chlor-β-phtalylalaninmethylester.* 21 g gut getrockneter β-Phtalyl-isoserinmethylester in 450 ccm trocknem Benzol wurden mit 42 g PCl_5 30 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die klare gelbe Lösung wurde bei 40° zur Trockne verdampft und Lösungsmittelspuren völlig entfernt. Die Zersetzung von beigemengtem PCl_5 bzw. $POCl_3$ mit Wasser erfolgte zuerst bei 0°, dann bei 50—60°. Schließlich wurde auf 100 ccm eingeengt und in Eis gekühlt. Nach dem Waschen mit Eiswasser und kaltem Äther hinterblieben 11 g = 49 Proc. d. Th. eines weißen krystallinen Pulvers vom Schmelzp. 119—120° (korr.). Die Substanz war aus Ligroin umzukrystallisieren, wurde aber besser durch Waschen mit kaltem Äther gereinigt.

53,4 mg Subst.: 28,3 mg AgCl; ber. 28,6 mg. — 2,860 mg Subst.: 5,62 mg CO_2, 0,88 mg H_2O. — 13,94 mg Subst.: 4,93 ccm $^n/_{100}$-HCl; ber. 5,20 ccm (Kjeldahl).

$C_{12}H_{10}O_4NCl$ (267,5)	Ber.	C 53,80	H 3,74	N 5,23	Cl 13,26
	Gef.	„ 53,88	„ 3,44	„ 4,96	„ 13,11.

N-Phtalylisoserin-monophosphorsäureester. Ein Ansatz mit Chloroform als Lösungsmittel wurde auf den als Nebenprodukt entstehenden Phosphorsäureester aufgearbeitet. Die nach der Zersetzung mit Wasser erhaltene Mutterlauge engte man bei 50° i. V. zur Trockne ein und erhielt 14 g einer phosphorsäurehaltigen, weißen Substanz, die auf Ton abgepreßt wurde. Ausbeute 5,40 g vom Schmelzp. 186—187°. Umgelöst wurde aus Eisessig, wobei man sehr lange (2 Tage) stehen

lassen muß. Feines, weißes Pulver vom Schmelzp. 188—189° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Phosphorsäurebestimmung[1]): 71,0, 40,7 mg Subst.: 426,2, 252,0 mg $(NH_4)_3PO_4$, 12 MoO_3 = 6,99, 4,13 mg P; ber. 6,99, 4,02 mg. — 87,46, 10,90 mg Subst.: 9,23, 11,32 ccm 0,1- bzw. 0,01 n-NaOH; ber. 10,05, 12,35 ccm[2]). Mol.-Gew. nach Rast[3]): gef. 303 ± 5 Proc.; ber. 315,1.

10. *α-Chlor-β-alanin-hydrochlorid.* 14 g α-Chlor-β-phtalyl-alaninmethylester wurden mit 200 ccm 20-proc. HCl 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen in Eis wurde die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltriert und das Filtrat bei 50° völlig zur Trockne eingedampft (anhaftende HCl durch Stehen über KOH entfernen). Das schwach gelb gefärbte Rohprodukt besaß den Schmelzp. 129—135°. Das Hydrochlorid fällte man aus absoluter alkoholischer Lösung (35 ccm) mit viel absolutem Äther, wobei ein zuerst anfallendes Öl abgetrennt wurde. Das Chlorhydrat fiel als weißes Pulver an. Das Öl ließ sich durch Anreiben mit absolutem Äther ebenfalls zur Krystallisation bringen. Gesamtausbeute 6,35 g = 75,7 Proc. d. Th. Schmelzp. 134—135°.

42,4 mg Subst.: 75,3 mg AgCl; ber. 75,8 mg. — 20,58, 18,63 mg Subst.: 12,2, 11,36 ccm $^n/_{100}$-NaOH; ber. 12,88, 11,64 ccm. — 5,62 mg Subst.: 3,42 ccm $^n/_{100}$-HCl; ber. 3,51 ccm (Kjeldahl).

$C_3H_7O_2NCl_2$ (159,97) Ber. N 8,76 Cl 44,32 Gef. N 8,53 Cl 44,05.

Die Verarbeitung des Chlorhydrates auf Isocysteinchlorhydrat erfolgte wie bei α-Brom-β-alaninbromhydrat beschrieben. Die Ausbeute betrug in 2 Ansätzen 40,8 bzw. 42,3 Proc. d. Th. Die jodometrische Titration in salzsaurer Lösung ergab im Mittel einen Thiolgehalt von 101,5 Proc., in essigsaurer Lösung nach der Vorschrift von R. Kuhn[4]) einen solchen von 93,3 Proc.

II. Spaltungsversuche.

Das Verhalten von Isocystin gegen Alkali, Wasser und Säure wurde in der von A. Schöberl und P. Rambacher[5]) entwickelten Apparatur untersucht. Bezüglich der Aufarbeitung und Vermessung der Spaltansätze muß auf die Dissertation von P. Rambacher[6])

[1]) Verascht nach A. Friedrich, Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse S. 116 (1933). Gewogen als $(NH_4)_3PO_4$, 12 MoO_3 nach Treadwell, Bd. II, 373 (1930).

[2]) Mischindicator nach B. Groák, Bio. Z. **244**, 294 (1932).

[3]) Vgl. H. Böhm u. E. Schneider, Angew. Chem. **52**, 58 (1939).

[4]) B. **72**, 407 (1939). Jodometrische Titrationen von Thiolcarbonsäuren in essigsaurer Lösung sind von uns bereits früher beschrieben worden [B. **70**, 1186 (1937)].

[5]) A. **538**, 84 (1939); an Kontrollmessungen hat sich in dankenswerterweise Herr P. Rambacher beteiligt.

[6]) Würzburg 1939.

verwiesen werden. Die Bestimmung von Isocystein wurde in Acetpuffer vorgenommen. $HgCl_2$-Zusatz bei den colorimetrischen Bestimmungen garantierte auch hier die alleinige Erfassung des Thiols neben anderen reduzierenden Substanzen. Das Verhalten von Dithiodiglycolsäure untersuchte man unter den gleichen Bedingungen.

Versuchsbedingungen und Ergebnisse finden sich in den Tab. 3 und 4 verzeichnet. Jede Spaltung ist mindestens doppelt durchgeführt worden. Die Menge des Lösungsmittels betrug jeweils 5 ccm, die Einwage beim Isocystin um 18 mg, bei der Dithiodiglycolsäure um 16 mg. Beim Kochen mit Wasser oder Schwefelsäure mußte natürlich von Beginn der Spaltung an Cd-Acetatlösung zur Absorption von H_2S vorgelegt werden. Bei der Einwirkung von Wasser auf Dithiodiglycolsäure wurde durch Zugabe von 0,1 n-NaOH ein p_H von 5,5 eingestellt. Dieses p_H besaß auch die Lösung von Isocystin in Wasser.

Tabelle 3.

Spaltung von Isocystin.

Lösungsmittel	Temp. in °	Zeit in Std.	NH_3 in %	H_2S in %	SH in %	SS in %
n-NaOH . . .	100	1	32,3	12,8	56,9	0
n-NaOH . . .	50	1	0	18,8	49,3	0
H_2O	100	12	0	46,4	17,5	15,9
n-H_2SO_4 . . .	100	12	0	34,1	25,7	32,6

Tabelle 4.

Spaltung von Dithiodiglycolsäure.

Lösungsmittel	Temp. in °	Zeit in Stunden	H_2S in %	SH in %
n-NaOH	100	1	29,4	45,2
n-NaOH	50	1	5,8	31,5
H_2O	100	12	6,1	11,7
n-H_2SO_4	100	12	0	0

(Abgeschlossen am 18. November 1939.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig